



ACADEMIA DE ŞTIINŢE TEHNICE
DIN ROMÂNIA

ASOCIAŢIA GENERALĂ
A INGINERILOR DIN ROMÂNIA

Gheorghe IVĂNUŞ

TRATAT DE PETROCHIMIE

Vol. I

Produse petrochimice de bază



Editura AGIR

Petrochemistry Treatise

Volume I

Basic Petrochemical Products

The Petrochemistry Treatise came to present the development of the petrochemistry industry and the latest achivements in the last decades. At the 90 years after the birth of the modern industrial petrochemistry in Germany and 70 years of the beginings of petrochemistry in Romania there is an incentive for researchers basic design engineers, operating personnel and students to discover the benefits and beauty of the petrochemistry proceses.

The Petrochemistry Treatise, volume I Basic Petrochemical Products appeals to wild range of: scientists, researchers, engineers, students and teachers connected to the petroleum and petrochemistry fields.

In the book are presented: raw materials, hydrocarbons, halogenated compounds, acides and derivates, epoxy products, hydroxilyc compounds, and many others categories of basic petrochemical products.





ACADEMIA DE ŞTIINŢE TEHNICE DIN ROMÂNIA

ASOCIAŢIA GENERALĂ A INGINERILOR DIN ROMÂNIA

Dr. ing. **Gheorghe Ivănuş**

Membru titular al Academiei de Ştiinţe Tehnice din România

TRATAT DE PETROCHIMIE

Vol. I

PRODUSE PETROCHIMICE DE BAZĂ



Editura AGIR

Bucureşti, 2010

Editura AGIR
Calea Victoriei 118, sector 1,
010093, Bucureşti, România
Tel./Fax: 04021 316 89 92,
E-mail:editura@agir.ro
www.edituraagir.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
IVĂNUŞ, GHEORGHE
Tratat de petrochimie / Ivănuş Gheorghe. - Bucureşti : Editura A.G.I.R., 2010-
3 vol.
ISBN 978-973-720-290-1
Vol. 1 : Produse petrochimice de bază. - ISBN 978-973-720-291-8

665.6(498)

Îngrijire editorială: dr. ing. Ioan GANEA
drd. ing. Ramona Cristina VARBAN
Tehnoredactor: Luiza STAN
Coperta: ing. Ion MARIN

Bun de tipar: 30.09.2010

ISBN: 978-973-720-291-8 (Vol. I)
ISBN: 978-973-720-290-1 (General)

About the author



Dr. Eng. Gheorghe IVĂNUŞ graduated the Petroleum and Gas Institute, the Faculty of Oil Technology – Bucharest, series 1956. Head of some rafinery plant at the Brazi Refinery between 1956 and 1960, process design engineer, project manager, petrochemistry department head, counsellor for the petrochemical sector in IPROCHIM and PETRODESIGN between 1961 and 1993. In 1979 he became PhD in Petrochemistry with the thesis in the field of hydrocarbon pyrolysis.

Associate Professor at the Polytechnic Institute of Bucharest, Faculty of Industrial Chemistry, author of the course "The Engineering of the chemical plants", between 1980 and 1992. Member of the Academy of Technical Sciences of Romania ASTR since 2000. In 1980, he obtained the "Gheorghe Spacu" Award of the Romanian Academy for his research in petrochemistry. Author of 14 books, 2 universitary courses, 26 scientific publications, 14 patents and many others.

Consultant for petrochemistry industry since 1994 and the owner of an engineering company, acting in the crude oil field and petrochemistry development. Since 1956 until today he has carried out engineering, didactic and research activities in the fields of petroleum and petrochemistry industries, deeply involved in the Romanian petrochemistry reconstruction after 1990.

Despre autor

Dr. ing. Gheorghe IVĂNUŞ este absolvent al Institutului de Petrol şi Gaze – Bucureşti, seria 1956. Şef de instalaţie la Rafinăria Brazi între 1956 şi 1960, inginer de proces, şef de proiect, şef secţie şi consilier pentru departamentul de petrochimie din IPROCHIM şi PETRODESIGN, între 1961 şi 1993. În 1979 obţine titlul de doctor inginer în Petrochimie cu o teză din domeniul pirolizei hidrocarburilor.

Profesor asociat la Institutul Politehnic din Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială; autor al unor cursuri didactice, "Proiectarea instalaţiilor chimice", între 1960 şi 1992.

Membru titular al Academiei de Ştiinţe Tehnice din România (ASTR) din 2000. În 1980 obţine Premiul „Gheorghe Spacu" al Academiei Române pentru cercetări în domeniul petrochimiei.

Autor a 14 cărţi tehnice, 2 cursuri universitare, 26 publicaţii ştiinţifice, 14 brevete şi multe alte publicaţii.

Consultant pentru industria petrochimică din 1994 şi acţionar al unei firme de inginerie petrochimică, activând în domeniul dezvoltării prelucrării petrolului şi petrochimiei.

Din 1956 este o prezenţă activă în domeniul petrolului şi petrochimiei, puternic implicat în reconstrucţia petrochimiei din România, după 1990.

CUVÂNT ÎNAINTE

Prof. dr. ing. Gheorghe IVANUŞ ne oferă o carte tehnică despre petrochimie, înfăţişându-ne aplicaţiile actuale şi perspectivele acestui domeniu de importanţă cu adevărat majoră într-o economie modernă. Cei care au lansat sloganul care defineşte industria chimică drept o „industrie a industriilor" au avut în vedere, desigur, în primul rând industria petrochimică: ea este cea care, asigurându-şi o bază îndestulătoare de materii prime, generează serii consecutive de substanţe, din ce în ce mai elaborate şi mai complexe structural, până la aplicaţiile finale – materiale, pesticide, produse farmaceutice sau cosmetice.

Cuvântul „Petrochimie" este însă, în prezent, supus unei presiuni generate îndeosebi de o media, incomplet informată ştiinţific şi economic, în antiteză cu orientarea spre surse primare neconvenţionale, regenerabile. Există, fără îndoială, motive importante pentru a căuta surse noi de materii prime în locul celor fosile, pe de o parte pentru că acestea din urmă sunt limitate şi – în ultimă instanţă, epuizabile –, iar pe de altă parte, pentru că utilizarea lor la producerea de energie (în care petrochimia este un „asociat minoritar") este grevată de binecunoscute efecte de dezechilibrare a ecosistemului planetar prin emisiile de dioxid de carbon.

Judecata nu trebuie să fie dezechilibrată. Trebuie spus că resursele fosile sunt încă departe de a fi epuizate: chiar pentru ţiţei – primul candidat pentru drămuire – prognozele cele mai pesimiste evaluează maximumul de producţie peste 2-3 decenii, abia apoi urmând o perioadă de descreştere; previziuni mai realiste situează maximumul de producţie prin anii 2050. Atunci se vor revigora puternic producţia şi utilizarea cărbunelui, foarte probabil prin intermediul produselor de gazeificare, ceea ce va conserva şi dezvolta şi unele procedee specifice ale petrochimiei. Nu am intrat aşadar, nicidecum, într-o perioadă de desuetudine a industriei petrochimice. Martoră stă şi disputa mondială acerbă pentru accesul la hidrocarburi prin mijloace economice, politice şi uneori militare.

Industria petrochimică a viitorului apropiat este de aşteptat să cunoască rapid perfecţionări majore; importante dezvoltări sunt aşteptate în elaborarea de catalizatori noi, mai selectivi, mai sensibili şi mai ieftini; procesele de prelucrare – în esenţă asociate cu temperaturi ridicate – se cer optimizate pentru a se evita risipa cauzată de zeci de schimbări de temperatură cald-rece; procesele de separare se vor realiza prin fenomene membranare (cu scăderi importante de costuri), iar conducerea proceselor se va face

în întregime computerizat, pe baza cunoaşterii detaliate a cineticii şi termodinamicii, practic în toate etapele elementare.

Rafinăriile viitorului vor prelucra, alături de ţiţei, şi alte surse, atât fosile (gaze, cărbune), cât şi cantităţi crescânde de biomateriale din surse regenerabile, obiectivul comun fiind „poligenerarea" de produse chimice de tot felul.

Fără să pledăm pentru revenirea la rolul exagerat al statului în economie, trebuie totuşi să spunem că puterile statului trebuie să fie responsabilizate în raport cu reconstrucţia economiei româneşti, în care petrochimia ar trebui să ocupe o poziţie importantă în nivelul de dezvoltare al societăţii.

Barometrul principal care poate caracteriza nivelul industriei petrochimice dintr-o ţară îl reprezintă producţia de etenă, care se află la temelia oricărei dezvoltări chimice şi petrochimice. Acest barometru arată că România şi-a redus producţia de etenă de la 750 000 t/an în 1990, la 200 000 t/an în 2010, în timp ce fiecare dintre ţările Europei Centrale şi de Est (Polonia, Ungaria, Cehia şi Slovacia) şi-a mărit producţia până la triplare în aceeaşi perioadă.

În acest context, **Tratatul de petrochimie. Produse petrochimice de bază** *apare într-un moment prielnic pentru reconstrucţia acestei ramuri industriale în România, contribuind la sensibilizarea instituţiilor statului responsabile cu elaborarea strategiilor de dezvoltare durabilă a României pe termen mediu şi lung.*

Lucrarea este gândită să apară în trei volume, dintre care primul, **Produse petrochimice de bază,** *apare acum, iar celelalte două volume,* **Produse macromoleculare** *şi* **Bunuri de consum**, *vor apărea în perioada următoare.*

Volumul I, **Produse petrochimice de bază**, *este bine structurat pentru un domeniu atât de larg cum sunt tehnologiile petrochimice, acoperind: materii prime petrochimice, hidrocarburi, compuşi halogenaţi, acizi şi derivaţi, epoxi-derivaţi, compuşi carbonilici, metanol şi hidrogen. Cartea se adresează unui public larg de specialişti din învăţământul universitar, precum şi celor care activează în exploatarea şi prelucrarea petrolului, în unităţile petrochimice şi chimice.*

Într-un moment crucial pentru reconstrucţia petrochimiei din România, ne exprimăm convingerea că această lucrare vine să îmbogăţească patrimoniul ştiinţific şi tehnic, valorificând experienţa de peste 55 de ani a autorului în domeniul cercetării şi în cel al dezvoltării petrochimiei.

Prof. dr. ing. ***Sorin ROŞCA***

PREFAŢĂ

Un Tratat de Petrochimie în 2010 în România ultimilor 20 de ani, când decidenţi s-au „străduit" să-şi devoreze propria industrie petrochimică, pare a fi un demers cel puţin temerar dacă nu discutabil.

Cu convingerea că la 90 de ani de la naşterea petrochimiei moderne în Germania, între cele două războaie mondiale şi mai apoi desăvârşită în SUA, după cel de Al Doilea Război Mondial, la 70 de ani de la începuturile acesteia în România şi constatând ritmul actual alert de dezvoltare al petrochimiei în lume, a aduce în atenţia celor îndreptăţiţi să decidă şi a celor interesaţi să investească, evoluţia tehnologiilor petrochimice pe plan mondial ar putea contribui la reconstrucţia petrochimiei autohtone.

Cu toate greutăţile inerente oricărui început, petrochimia din România s-a dezvoltat în mod coerent în complexe petrochimice integrate rafinărie-petrochimie, începând încă din 1950 până în 1989, cu mult timp înainte de cel de al XIII-lea Congres Mondial al Petrolului care a avut loc în noiembrie 1991 în Argentina, la Buenos Aires, unde au fost prezentate drept „noutăţi" beneficiile de ordin tehnic şi economic aduse de integrarea prelucrării petrolului cu producţia petrochimică de bază.

În perioada anterioară anului 1990, România dispunea de şapte platforme petrochimice moderne, pentru epoca în care au fost construite, şi anume: Carom Oneşti, Petrobrazi, Arpechim Piteşti, Oltchim Râmnicu Vâlcea, Petrotel Teleajen, Petromidia Năvodari şi Solventul Timişoara, dintre care mai sunt funcţionale în 2010: Oltchim, parţial Arpechim şi Petromidia, restul platformelor petrochimice fiind demolate de către noii proprietari, după privatizarea acestora.

După trei ani de negocieri intense, în anul de graţie 2009, 18 decembrie, s-a semnat contractul de cumpărare a activelor unităţii de petrochimie de la Arpechim Piteşti de către Oltchim, de la OMV – Petrom, eveniment ce se constituie în începutul reconstrucţiei petrochimiei din România, în perioada ce urmează.

România figurează încă printre puţinele ţări din Europa cu rezerve de petrol dovedite la nivelul a 200 milioane de tone, dintre care 47,8% primare, care se pot exploata prin energia proprie a zăcământului şi 52,2% rezerve secundare, care se pot exploata prin suplimentare energiei zăcământului, ceea ce la nivelul extracţiei actuale de petrol de 4,5 milioane de tone anual ar putea acoperi o perioadă de cca. 45 de ani, o parte din consumul intern de carburanţi al ţării.

În contextul existenței unei producții proprii de petrol, care acoperă cca. 32% din capacitatea funcțională de prelucrare a rafinăriilor din România și a disponibilității de cumpărare a acestuia de pe piața mondială, la o prelucrare de cca. 14 milioane de tone de petrol în cele 5 rafinării mari din România: Petrobrazi, Arpechim, Petromidia, Petrotel, Rafo Onești, va trebui să luăm în considerație o mai bună valorificare. Aceasta implică ridicarea gradului de valorificare în petrochimie, de la 4,4% cât este în prezent, la 12%, cât este media din Europa, prin diminuarea exportului de carburanți benzină și motorină.

Faptul că România se află astăzi pe ultimele locuri din Europa în ceea ce privește producția și consumul de produse petrochimice pe cap de locuitor nu este determinată de lipsa de petrol, ci de strategia națională greșită de prelucrare a petrolului indigen și cumpărat, numai la carburanți și pentru scopuri energetice, în loc să se valorifice o parte din produse în petrochimie.

Strategia dezvoltării durabile a României presupune nu numai asigurarea de resurse energetice, ci, mai cu seamă, modalitatea în care se folosesc resursele interne existente și cele importate, prin adoptarea unor măsuri economice, fiscale și juridice care să stimuleze potențialii investitori în petrochimie, unde este nevoie de bani mulți, pe care statul nu poate să-i asigure.

Tratatul de Petrochimie Vol I Produse Petrochimice de Bază, reconsideră unele părți din publicațiile anterioare „Piroliza hidrocarburilor" *1980 – Vântu Valeriu, Mihail Raul, Măcriș Valeriu și Ivănuș Gheorghe și* „Monomeri de sinteză" *1990 Velea Ion și Ivănuș Gheorghe, lucrări citate acolo unde a fost cazul, dar mai cu seamă să și trateze teme noi cum sunt: materii prime petrochimice tradiționale, alternative de materii prime petrochimice, procedee catalitice în domeniul fabricației de olefine inferioare, rafinării petrochimice integrate, hidrocarburi aromatice, biocarburanți, acetaldehida, metanolul și hidrogenul, în contextul dezvoltărilor de procedee survenite în ultimii ani.*

Produsele petrochimice ocupă un loc important în viața de zi cu zi a oamenilor și va continua să-l reprezinte încă multe decenii în viitor, folosind resursele de petrol tradiționale dar și alternativele în curs de asimilare. Deoarece etena și propena reprezintă „cărămizile" care stau la baza construcției petrochimiei moderne, în lucrare sunt tratate și noile procedee de obținere a acestora în instalații DCC – Cracarea Catalitică Adâncă dar și PCC Piroliza Catalitică în strat fluidizat a fracțiunilor grele de petrol.

Dacă producția mondială de etenă a fost în 2000 de 100 milioane tone pe an și se estimează că va atinge 165 milioane tone pe an în 2012, iar producția de propenă va crește de la 62 milioane în 2000 la 108 milioane de tone în 2012, în România lucrurile s-au petrecut exact invers și anume, producția de etenă a scăzut de la 750.000 t/an în 1989 la 200.000 t/an, în speranța că va fi repornită în 2011, piroliza de la Pitești.

Structurată în nouă capitole: materii prime petrochimice, hidrocarburi, compuși halogenați, acizi și derivați, epoxi, compuși hidroxilici, metanol și hidrogen, cartea se adresează unui cerc larg de oameni de știință, ingineri și studenți care activează în cercetare, dezvoltare-proiectare, în învățământul universitar, dar și celor care lucrează în exploatarea instalațiilor petrochimice și în rafinăriile de petrol.

La clasificarea produselor petrochimice de bază și la includerea lor în cele nouă capitole ale volumului, s-a ținut seama că unii monomeri pot fi, fie de polimerizare, fie de poliadiție, clasificarea lor având mai cu seamă un rol didactic de sistematizare, chiar dacă unele încadrări sunt discutabile.

Acolo unde a fost cazul, lucrarea scoate în evidență contribuția științifică a unor iluștri profesori și cercetători români, la dezvoltarea cunoștințelor termodinamice, cinetice și de proces Costin Nenițescu, Ilie Murgulescu, V. Vântu, Robu Viorel, Raul Mihail, Gheorghe Suciu, Emilian Bratu, și alții, cărora le datorăm recunoașterea internațională a școlii de chimie și petrochimie din România, fără ca prin aceasta să diminuăm contribuția altor profesori, cercetători și ingineri care activează încă în acest domeniu.

Autorul

CUPRINS

LISTA DE ACRONIME ŞI ABREVIERI

ABS	acrilonitril-butadien-stirenic
ACN	acrilonitril
AF	anhidridă ftalică
AM	anhidridă maleică
ATM	anhidridă trimelitică
B-B	butan-butene
BASF	Badische Anilin und Soda Fabrik
BPA	bisfenol A
BTX	benzen-toluen-o,m p xileni
CFCs	compuşi clor-fluor-carbon
CMC	carboximetilceluloză
CPP	Procedeul de Piroliza Catalitică pentru etenă
DCC	Cracare Catalitică Adâncă
DA	Distilare Atmosferică
DEA	dietanolamină
DEG	dietenglicol
DCE	dicloretan (EDC)
DMF	dimetilformamidă
DMT	dimetiltereftalat
DMSO	dimetilsulfoxid
DV	Distilare în Vid
DVA	Distilare Atmosferică şi în Vid
EB	etilbenzen
EO	etenoxid
EPR	cauciuc etenă-propenă
EPA	Agenţia de Protecţie a Mediului
EPDM	etenă-propenă-dienă monomer
EVA	etenă-vinilacetat
FCC	Cracare Catalitică Fluidă
GTC	Glitsch Technology Corporation
HCN	acid cianhidric
HCR	fracţie grea de la hidrocracare
HDPE	polietilenă de înaltă densitate
HIPS	polistiren cu rezistenţă ridicată la impact
HMDA	hexametilendiamină
HMDI	hexametilendiizocianat
IUPAC	Uniunea Internaţională a Chimiei Pure şi Aplicate

INCA	izoparafine –normalparafine-cicloparafine-aromatice
IPB	izopropilbenzen
KA	cetonă/alcool
LAB	linearalchilbenzen
LDPE	polietenă de joasă densitate
LLDPE	polietenă lineară de joasă densitate
LPG	gaz petrolier lichefiat
MAA	acidmetacrilic
MDPE	polietenă de medie densitate
M/F	melamină-formaldehidă
MBS	acrilat de metil -butadienă-stiren
MEG	monoetenglicol
MDI	4,4 difenilmetan diizocianat
MEC	metiletilcetonă (2 butanonă)
MON	Cifra Octanică Motor
MTBE	metilterțbutileter
MAN	metacrilonitrilul
MTG	metanol la benzină (gazolină)
MTO	metanol la olefine
MTP	metanol la propenă
NG	gazolină naturală
PCC	Propenă prin Cracare Catalitică
P/F	fenol-formaldehidă
PEEK	poli(eter-eter-cetonă)
PET	polietentereftalat
PMDA	dianhidridă piromelitică
PO	propenoxid
PTA	acidtereftalic pur
PTFE	politetrafluoretenă
PVC	policlorură de vinil
RC	Reformare Catalitică
RIPP	Institutul de Cercetări pentru Prelucrarea Petrolului din China
RON	Cifra Octanică de Cercetare
SABIC	Corporația Industriei de Bază din Arabia Saudită
SAN	stiren-acrilonitril
SAPO	silico-alumino-fosfat
SBR	cauciuc butadien stirenic
SBS	stiren-butadienă-stiren
SEBS	stiren-etenă-butenă-stiren
SEPS	stiren-etenă-propenă-stiren
SIS	stiren-izopren-stiren
SSW	SHAW Stone &Webster Ltd
TAME	terț-amilmetileter
TBA	terț-butilbenzenaldehidă

TDI	toluendiizocianat
TDA	toluilendiamină
TFE	tetrafluoretenă
THF	tetrahidrofuran
TMA	anhidridă trimelitică
TNT	trinitrotoluen
TPA	acid tereftalic
TEG	trietenglicol
UOP	Universal Oil Products
U/F	ureo-formaldehidă
UV	ultraviolet
VAM	acetat de vinil
VGO	motorină de vid

CRONOLOGIE

1857 Trei premiere mondiale româneşti:
1 – România a devenit prima ţară din lume cu o producţie de petrol 275 tone, oficial înregistrată de statisticile din străinătate şi din ţară.
2 – În România a intrat în funcţiune la Ploieşti prima rafinărie de petrol de tip industrial din lume.
3 – Oraşul Bucureşti a devenit primul oraş din lume iluminat public cu petrol lampant.

1861 Se naşe Lazăr Edeleanu, autor a 35 de lucrări din domenuiul chimiei petrolului şi a înregistrat multe brevete privind rafinarea petrolului şi a produselor petroliere.

1865 Se obţine pentru prima dată acetatul de celuloză în laboratoarele de chimie ale Universităţii din Sorbona – Paris, din anhidridă acetică, un produs scump şi în solvent cloroform. GW Miles, în 1905, patentează un procedeu simplu de modificare a structurii chimice a celulozei, care a permis utilizarea acesteia.

1878 Se naşte Negoiţă Dănăilă, profesor de chimie.

1880 Georges Davis introduce disciplina – inginerie chimică – la Universitatea din Mancester.

1890 Arthur D Little introduce conceptul de Operaţii Unitare la MIT din SUA, concept care a rezistat pană după cel de al Doilea Razboi Mondial.

1900 Vladimir N. Ipatieff descoperă structura izoprenului studiind descompunerea termică a cauciucului natural şi apoi sinteza izoprenului. După plecarea sa din Rusia în SUA, urmare a venirii la putere a bolşevicilor comunişti, şi angajarea la UOP, Ipatieff contribuie la industrializarea procesului de reformare catalitică.

1901 Se obţine o producţie industrială de fenol de către F Raschig în Germania şi de către Hoffman La Roche în Elveţia.

1902 Se naşte Costin D. Neniţescu, profesor de chimie organică la Universitatea Politehnică din Bucureşti, doctorand al lui Hans Fisher, cunoscut pentru: reacţia Neniţescu de acilare reductivă, sau – transferul de hidrogen într-o formă activă, reacţiile solvolitice, hidrocarbura Neniţescu – prima anulenă $(CH)_{10}$ a propulsat chimia anulenelor. A fost ales membru al Academiei din România, Germania, Cehoslovacia, Ungaria şi Polonia.

1903 Se obţine tetraclorura de carbon de către Griesheim Electron, în Germania.

1904 Se naşte Emilian Bratu, întemeietorul şcolii de inginerie chimică din România, profesor la Universitatea Politehnică din Bucureşti.

1907 A avut loc la Bucureşti, în luna august, cel de al treilea Congres Internaţional al Petrolului.

1908 Lazăr Edeleanu brevetează metoda de rafinare a produselor petroliere cu bioxid de sulf.

1908 Descoperirea gazului metan la Sărmăşele, în Transilvania.

1909 Leo Backeland obţine primele cantităţi de răşini fenol-formaldehidice şi Novolak pentru căptuşiri şi decoraţiuni.

1911 Se naşte Valeriu Vântu, doctor în chimie organică al Facultăţii de Stiinţe din Paris, sef de lucrări în Catedra de Chimie Organică a lui C.D. Neniţescu, profesor de chimie organică si petrochimie la Institutul de Petrol şi Gaze din Bucureşti. A obţinut rezultate de cercetare remarcabile în domeniul separării hidrocarburilor aromatice, obţinerii policlorurii de vinil, pirolizei hidrocarburilor, aditivării benzinelor pentru reducerea poluării.

1911 Se naşte Viorel Robu, profesor de procese şi aparate la Institutul de Petrol şi Gaze din Bucureşti, cu rezultate ştiinţifice remarcabile în prelucrarii petrolului şi petrochimie.

1911 Matthews înregistrează în Anglia primul patent pentru fabricarea polistirenului, dar abia în 1925 Naugatuck Chemical Company a construit prima instalaţie de polistiren pe baza tehnologiei lui I.I. Ostromisleski.

1912 Fritz Klatte – angajat al companiei Griesheim Electron din Germania înregistrează un brevet pentru fabricarea clorurii de vinil din acetilenă şi acid clorhidric, pe catalizator de clorură mercurică.

1913 Se porneşte fabrica de etenă de către Griesheim Electron, în Germania.

1913 Se obţine amoniacul de către BASF, în Germania.

1914 Se obţine celofanul în Vosges, Franţa din soluţia de celuloză, după care DuPont a cumpărat brevetul şi marca celofan.

1916 În plin razboi mondial, în Germania se obţin:
- acidul acetic – Wacker,
- etenoxidul – BASF,
- acetaldehida – Hoechst.

1917 Fabricarea cianamidei de calciu din gaz metan, în premieră mondială la Diciosânmartin –Târnăveni, România.

1917 Se obţine acetona de către Hoechst – Germania, Weitzman UK şi Standard Oil of New Jersay, în SUA.

1918 Se înregistrează primele încercări de obținere a negrului de fum din gaz metan, în Transilvania – România.

1920 Se obține acetatul de vinil de către Shawinigan Chemicals – Canada.

1922 Se obține amoniacul din cianamida de calciu la fabrica Nitrogen din Târnăveni.

1922 Eugen Houdry descoperă regenerarea catalizatorului de alumină la o anumită temperatură, în mediu de oxigen și hidrogen.

1923 Se produce metanol din gaz de sinteză, de către BASF, în Germania.

1923 Se produc alcooli oxo-butanol, de către BASF, în Germania.

1925 Se introduce în România procedeul Burton-Clarck de cracare termică, la Rafinăria Româno-Americană, care aparținea de Standard Oil–Burton.

1926 Se introduce în România procedeul de cracare termică Dubbs, după licența UOP, la rafinăria Cernavodă de pe Dunăre, una dintre cele mai modene rafinării ale vremii care a fost dezmembrată în 1930, în mod neașteptat, așa cum se mai întâmplă și astăzi cu multe unități similare din petrol și petrochimie, după privatizare.

1926 Sharples Chemicals pune în funcțiune la Bell, în Virginia de Vest, o instalație care convertește fracția pentanică din gazolină în alcool amilic și acetat de amil.

1928 Godfrey L Cabot Inc și United Carbon Comp introduc fabricarea negrului de fum prin procedeul de furnal.

1930 Wallace Carothers inventează nylonul.

1930 Wacker obține clorura de vinil pe cale industrială, în Germania.

1930 Monsanto produce rășinile din polivinilbutiral și acetat de vinil.

1932 La 24 martie E.W. Fawcett și R.O. Gibson, cercetători la ICI Winnington au obținut din întâmplare, primele grame de polietenă prin polimerizarea etenei la 2000 atm și 170 °C.

1934 Negoiță Dănăilă și C.N. Debie publică un studiu experimental privind obținerea etenei și a altor olefine inferioare prin piroliza motorinei, cu mult înainte de publicațiile altor cercetători.

1935 Rohm and Haas obțin metilamine prin deshidratarea catalitică la presiune ridicată a amoniacului și metanolului și pornește producția de plexiglas (polimetilmetacrilat).

1935 Dr Wallace Carothers, lucrând la DuPont obține un super polimer din hexametilen diamină și acid adipic, denumit 6/6, după numărul de atomi de carbon al fiecăruia dintre monomerii folosiți.

1936 Premieră europeană în România prin punerea în funcțiune a fabricii de negru de fum, la Copșa Mică.

1939 Standard Oil of New Jersey, Standard Oil of Indiana și MW Kellogg introduc procedeul de Reformare Catalitică (R C) în strat fluidizat de catalizator de molibden – oxid de alumuniu.

1939 J.R. Whinfield și J.T. Dickinson, lucrând în laboratoarele Calico Printers Association Ltd Anglia obțin fibrele poliesterice din etenglicol și acidtereftalic.

1940 În România, la Copșa Mică s-a obținut pentru prima data în lume formaldehidă prin procedeul de oxidare directă a gazului metan.

1942 Prima instalație de Cracare Catalitică în strat fluidizat (FCC) a fost pusă în funcțiune la Baton Rouge în luna mai, de tipul Down Flow, cu reactorul amplasat mult sub nivelul regeneratorului (proiect Indiana, Kellogg, UOP).

1943 Obținerea butadienei prin dehidrogenarea butenelor de către Humble și Jersey, la Baton Rouge.

1942-45 Se dezvoltă producția de cauciuc sintetic SBR în SUA, de către W.R. Grace, simultan cu producția de cauciuc butilic, cauciuc polibutadienic și cauciuc poliizoprenic.

1945 Stone Webster publică o lucrare științifică retrospectivă despre piroliza hidrocarburilor pentru fabricarea olefinelor inferioare.

1949 UOP introduce procesul de reformare catalitică continuă la presiune ridicată, procedeu care nu necesită regenerarea catalizatorului pe bază de platină (Vladimir Haensel și V.I. Ipatieff).

1946-1950 DuPont pune la punct procedeul de fabricare a fibrelor poliacrilonitrilice și pune în funcțiune prima instalație de fabricare a fibrelor acrilice de tip Orlon, cu capacitatea de 3.000 t/an la Camden, Carolina de sud.

1950 Intră în funcțiune prima instalație de Reformare Catalitică cu regenerare continuă a catalizatorului în strat fluidizat la rafinăria companiei Pan-American Southern, din Destrahan Louisiana. După 10 ani procedeul ajunge și în România.

1951 Are loc prima Criză Mondială a petrolului; Mossadegh naționalizează, în Iran compania Anglo-Iraniană.

1955 Intră în funcțiune prima instalație de fabricare a polietenei de joasă presiune cu catalizatori Ziegler, aparținând companiei Hoechst. În 1957, se aflau în funcțiume șase instalații de fabricare a polietenei de joasă presiune.

1956 Are loc cea de a doua Criză Mondială a petrolului, urmare a conflictului din zona Canalului de Suez.

1960 Se realizează Complexul de Reformare catalitică de la rafinăria Brazi, pe baza licenței HRI, din SUA.

1967 Are loc cea de a treia Criză Mondială a petrolului, urmare a războiului de 6 zile dintre Israel şi Egipt.

1971 Donald B Broughton, de la UOP, pune la punct tehnologia PAREX pentru recuperarea p-xilenului de înaltă puritate, pornind de la procedeul SORBEX.

1973 Are loc cea de a patra Criză Mondială a petrolului urmare a războiului de Yom Kipur.

1979-81 Are loc cea de a cincea Criză Mondială a petrolului, preţul acestuia crescând de la 13 la 34 USD.

1990 Are loc cea de a şasea Criză Mondială a petrolului urmare a invadării Kuweitului de către Irak.

2004 Are loc privatizarea Petrom de către OMV Austria urmată de desfiinţarea institutelor naţionale de cercetare-dezvoltare din domeniul petrolului şi petrochimiei din zona Ploieşti şi Câmpina şi închiderea rafinăriei Arpechim Piteşti, demolarea petrochimiei din Arpechim Piteşti, Petrobrazi Ploieşti şi Doljchim Craiova.

1

MATERII PRIME PETROCHIMICE

1.1. SCURT ISTORIC

Dintre cele trei motoare principale ale dezvoltării oricărei industrii, materiile prime, tehnologiile şi piaţa, în cazul petrochimiei, resursele de materii prime depăşesc cu mult în importanţă, evoluţia tehnologiilor şi cerinţele pieţii.

Atunci când petrolul şi gazele asociate au devenit disponibile în cantităţi suficiente şi la preţuri mai scăzute, sursele anterioare: cărbunele şi alcoolul etilic au fost treptat abandonate de industria organică [3].

Produsele petrochimice sunt substanţe obţinute direct sau indirect din fracţiuni de petrol şi gaze asociate, cum sunt materialele plasticele, fibrele, cauciucurile sintetice, detergenţii, îngrăşămintele cu azot, iar multe alte chimicale industriale, cum sunt coloranţii, adezivii, aerosolii, insecticidele şi farmaceuticele, implică una sau mai multe ingrediente de natură petrochimică.

Cuvântul „petrochemicals" a apărut în anii 1930-1940 în SUA, cuvânt care se referă la produsele provenite din petrol, în timp ce în Anglia a continuat să se folosească cuvintele „petroleum chemicals", în paralel cu denumirea prescurtată de mai sus. Indiferent de expresia folosită, cele două denumiri sugerează schimbarea materiei prime pentru obţinerea anumitor produse organice [8].

Deşi începuturile industriei petrochimice se consideră îndeobşte a fi creaţia companiilor americane între anii 1930-1940, companii care dispuneau de bogate rezerve de petrol şi gaze în Golful Mexic, originea acestei dinamice industrii se regăseşte mai curând în Europa şi în special în Germania perioadei 1900-1930, dar din alte materii prime: fenol F. Raschig 1901, tetraclorură de carbon – Griesheim – Electron 1903, tricloretena – Wacker 1908, etenă Griesheim Electron 1913, amoniac – BASF 1913, acid acetic – Wacker 1916, etenoxid – BASF 1916, acetaldehidă – Hoechst 1916, acetonă – Hoechst, metanol – BASF 1923, clorură de vinil – Wacker 1930.

În ultimii ani ai acestei perioade, companiile cuprinse în Grupul I.G Farbenindustrie, născut în 1925 prin fuziunea BASF, Hoechst, Bayer, Chemishe Werke şi Buna Werke Huels, au dominat industria chimică din Germania, fiind totodată principalul furnizor de carburanţi, cauciucuri sintetice şi materiale plastice pentru Wehrmacht, în cel de Al Doilea Război Mondial [8].

I.G. Farbenindustrie deţinea acţiuni în 613 corporaţii dintre care 173 în SUA şi în alte ţări europene, cu o valoare totală de 6 miliarde mărci germane la nivelul anului 1943 şi putea să influenţeze deciziile a cca. 2000 de întreprinderi industriale chimice.

Odată cu intrarea S.U.A. în cel de al Doilea Război Mondial de partea aliaților: Anglia, Franța și Rusia împotriva Germaniei, Italiei și Japoniei, după atacul Japoniei de la Pearl Harbour, proprietățile lui I.G. Farbenindustrie din S.U.A au fost confiscate de Guvernul American, astfel că un portofoliu bogat de know-how și tehnologii a revenit americanilor.

Între anii 1945-1950 industria chimică germană s-a confruntat cu lipsa de materii prime și combustibili la care se adăuga interdicția impusă de Puterile Aliate ocupante de reconstrucție a acestei ramuri industriale în Germania.

Grupul I.G. Farbenindustrie a fost dizolvat și s-au regrupat companiile în cele trei mari firme originale: BASF, Hoechst și Bayer. Două mari uzine de chimizare a cărbunelui au fost repuse în funcțiune de către firma Gelsenberg Benzin la Gelsenkirchen și de către Union Rhenische Braunkohle la Wesseling lângă Köln, reprofilate apoi pentru prelucrarea reziduurilor petroliere grele în vederea obținerii de benzină cu cifră octanică mică (70 RON), distilate medii și combustibili lichizi.

Curând, după 1950 aceste unități au fost oprite, urmare accesului la sursele de țiței din Orientul Mijlociu și a invadării pieței germane cu licențe din SUA pentru construcția unor rafinării moderne. Până la sfârșitul celui de Al Doilea Război Mondial industria chimică din Germania a fost cea mai dezvoltată, în ciuda faptului că cercetările privind chimismul și mecanismele de reacție au fost elucidate mai cu seamă de personalități notabile din Anglia, Franța și Rusia, chimiștii germani au avut și au înclinații practice în experimentarea și construcția unor noi instalații. Această înclinație a fost favorizată de faptul că Germania, neavând resurse de materii prime și energetice externe, din colonii de exemplu, a trebuit să-și dezvolte o industrie bazată pe resurse proprii, valorificând cărbunele de calitate, de care dispunea pe de o parte, dar și de sistemul educațional-tehnic de nivel ridicat, pe de altă parte.

În Germania, o echipă de cercetare – dezvoltare era păstrată pe toată durata realizării unei instalații chimice, de la experimentările din laborator, pilot, proiectare, construcția uzinei și până la atingerea parametrilor din proiect.

Ulterior această practică a evoluat până în zilele noastre, când firmele s-au specializat pe elaborări de licențe, know-how, inginerie de bază, inginerie de detaliu, EPC (inginerie, cumpărare echipamente și construcții) și EPCM (inginerie cumpărare echipamente și managementul construcției).

După capitularea necondiționată a Germaniei în 1945, companiile americane, engleze și canadiene, cu acordul guvernelor țărilor respective, au trimis în Germania „echipe de experți în chimie", unii dintre aceștia fiind încă în haine militare, pentru „a învăța" cum a reușit industria chimică germană să funcționeze și să furnizeze carburanți și produse chimice strategice pentru susținerea celui de Al Doilea Război Mondial.

În aprilie 1945, o echipă combinată, formată din experți militari în chimie din SUA și Canada – C.I.O.S – „Combined Intelligence Objectives

Subcommitte" – a descins în Germania unde a cercetat uzinele Buna Werke și Chemische Werke Huels, din Grupul I.G. Farbenindustries.

De altfel, nu numai în domeniul chimiei au fost trimise echipe de experți pentru a investiga cercetăriie întreprinse de nemți, dar mai cu seamă în domenii cum sunt: armament nuclear, tehnica rachetelor purtătoare de exploziv, aviație, tehnica militară clasică, etc...

Revenind la perioada interbelică, în anii 1930 cercetările din domeniul cauciucului sintetic din Germania erau cu mult mai avansate decât cele din SUA, ceea ce i-a permis Germaniei să se aprovizioneze cu cauciuc sintetic din producția internă, atunci când importul de cauciuc natural din Malaezia a fost oprit ca urmare a războiului din zonă; astfel Germania a fost în măsură să producă 100.000 tone/an cauciuc Buna S, în cele două uzine: Hüels în Ruhr din Germania de Vest și Schkopau din Germania de Est.

Echipe similare de experți au fost trimise în Germania și de Anglia cu scopul de a culege informații tehnice despre realizările germane din domeniul industriei chimice, organizate de BIOS (Brithsh Intelligence Objectives Subcommitte) similar cu CIOS dar formate numai din experți britanici.

Rapoartele confidențiale întocmite de echipele CIOS și BIOS au fost cunoscute ulterior ca documente publice, putând fi consultate de experți din lumea întreagă, fiind depozitate la Secția Militară a Arhivelor Naționale din Washington D.C. și în unele depozite din Beltway Maryland. Un număr însemnat din aceste rapoarte sunt disponibile la Librăria Congresului și la alte câteva firme, printre care Exxon, sub formă de microfilme. Aceste rapoarte se înscriu în contribuția Germaniei învinse la know-how tehnologiei chimice universale, ca preț pentru începerea și pierderea celui de Al Doilea Război Mondial.

Potrivit rapoartelor echipei de specialiști CIOS, după efectuarea primelor inspecții au fost expediate la Londra saci cu documentație tehnică atent selecționată ca și containere cu catalizatori folosiți în procesul de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren, în scopul de a fi comparați cu catalizatorii utilizați de Dow Chemical și de alți producători de stiren din SUA și Canada. Documentația selectată de experții americani și canadieni, conținea toate elementele tehnice de proiectare și construcție pentru fabricația cauciucului Buna S (șase tipuri Buna S), stirenului și a altor produse petrochimice de bază, costurile de fabricație precum și condițiile de operare.

Etena necesară pentru fabricarea stirenului provenea din patru surse disponibile: produs secundar la fabricarea acetilenei prin procedeul de cracare în arc electric a hidrocarburilor, hidrogenarea acetilenei recuperată din gazele de cocserie și prin deshidratarea alcoolului etilic de fermentație.

Dezvoltarea producției de acetilenă și chimia acetilenei au constituit în general cheia dezvoltării industriei chimice organice din Germania anilor 1920–1940, acetilenă din care se poate obține o gama variată de produse cum sunt: materiale plastice, elastomeri, solvenți, produse farmaceutice, coloranți.

În zona de Est a Germaniei, evenimentele s-au desfăşurat de o manieră mult mai „hotărâtă", eufemistic vorbind, ocupantul sovietic a purces la relocarea din Germania-Leuna în Rusia a unor instalaţii petrochimice întregi din domeniul petrochimiei de bază (monomeri, polimeri, elastomeri) şi fibre chimice împreună cu toată documentaţia de proiectare şi cu experţii germani necesari pentru operarea instalaţiilor relocate.

În altă zonă ocupată din est-România, sovieticii au procedat într-un mod formal mai elevat dar cu aceleaşi efecte. Ca urmare a acordului încheiat între Marii Aliaţi, din vara anului 1944 la Moscova, s-a semnat documentul prin care ţările din estul şi centrul Europei intrau în sfera de influenţă a Rusiei şi drept urmare Rusia a preluat în câteva luni controlul asupra petrolului românesc. „Acordul de procentaj" încheiat în secret în octombrie 1944, între premierul britanic Wiston Churchill şi I.V.Stalin stabileşte cuantum-ul de influenţă care revenea fiecărei Mari Puteri din spaţiul central-est-european. Occidentul urma să deţină 90% interese în Grecia, iar URSS 90% în România, 75% Bulgaria, 50% Ungaria şi 50% în Iugoslavia.[10]. În 18 iulie 1945, prin decretul lege 573 emis de Guvernul României, publicat în Monitorul Oficial nr. 161 din 19 iulie 1945, s-a prevăzut ca acţiunile petroliere care au aparţinut persoanelor fizice sau juridice de naţionalitate germane de pe teritoriul României să treacă în patrimoniul URSS, pentru acoperirea daunelor de război: 11 rafinării printre care Concordia, Colombia, Petrol Block, Buna Speranţă şi altele [11].

Pentru cosmetizarea politicii duse de sovietici în domeniul petrolier, Rusia înfiinţează SOVROMPETROL (1945-1955) care lasă iluzia unui parteneriat cu Statul Român în domeniul petrolier, parteneriat în care sovieticii au adus drept contribuţie numai ceea ce expropiaseră de la nemţi pe teritoriul românesc iar România punea la bătaie tot petrolul din zăcăminte şi două mari rafinării, Creditul Minier de la Brazi şi Redevenţa.

SOVROM-urile au reprezentat o spoliere a Romaniei, fapt semnalat chiar de Gheorghe Gheorghiu-Dej, secretarul general al Comitetului Central al Partidului Comunist din România, în cursul vizitei făcute în România la 7–8 aprilie 1964 de către John Gollan, secretar general al Comitetului Central al Partidului Comunist din Anglia, ocazie cu care a spus „Noi am avut experienţă cu întreprinderile comune cu capitaliştii şi am avut experienţă şi cu Uniunea Sovietică. Aici numai Patriarhia nu era SOVROM [...]. Au mers atât de departe, încât au pus chestiunea şi au obţinut să creeze aşa numitele societăţi mixte româno-sovietice fără să aducă niciun fel de capital. Spuneau: „să-mi daţi cu chirie, în arendă [...] dacă nu ieşea beneficiu – şi cea mai mare parte din întreprinderi nu dădea beneficii, era un nivel foarte scăzut – trebuia să luăm din buget, să luăm impozite directe sau indirecte şi să alocăm o parte din buget pentru a acoperi pierderile, pentru a da beneficii, cum scria în Convenţie. Şi această sumă dacă era 100 de lei de la populaţie, o puneam aici, spuneam că este beneficiu, îi dădeam partenerului 50, luam 50 şi îi puneam dincolo, adică transformam 100 în 50. Era o afacere bună. Poporul nu ştia asta. Şi trebuia să lăudăm aceste întreprinderi. [...]" [11]

Tratamentul preferenţial acordat societăţilor de tip „SOVROM" de către statul român a fost legiferat prin Protocolul asupra problemelor de colaborare economică dintre România şi URSS, încheiat la Moscova, la 20 februarie 1947.

Deşi înfiinţată la 17 iulie 1945, „Societatea Sovrompetrol" a început să funcţioneze ca entitate economică după 1 ianuarie 1946 şi a avut o poziţie dominantă în domeniul petrolier, aducând grave prejudicii economice statului roman, demonstrând cât de mare a fost preocuparea URSS de a exploata în interesul său una dintre cele mai importante bogăţii naturale ale României.

1.2. MATERII PRIME PETROCHIMICE PRIMARE

Există două categorii de materii prime petrochimice: materii prime primare şi materii prime intermediare.

- Materii prime primare:
  - petrolul;
  - gazele asociate;
  - gazele naturale;
  - cărbunele
  - şisturi bituminoase;
  - nisipuri gudronate.
- Materii prime intermediare:
  - olefine inferioare C_2-C_4;
  - hidrocarburi aromatice C_6-C_8;
  - gaze de sinteză.

Sursele primare de materii prime pentru obţinerea produselor petrochimice sunt petrolul, gazele asociate şi gazele naturale, cu o pondere de peste 95%, în timp ce cărbunele, şisturile bituminoase şi nisipurile gudronate pot fi utilizate în acelaşi scop, dar cu costuri de fabricaţie mult mai mari.

Sursele primare de materii prime sunt substanţe produse de natură şi care nu au fost supuse niciunei transformări chimice după obţinerea lor.

Industria petrochimică se bazează în principal pe trei tipuri de materii prime intermediare, care derivă din materiile prime petrochimice de bază şi anume: olefine inferioare C_2-C_4, hidrocarburi aromatice C_6-C_8 şi gaz de sinteză – amestec H_2/CO.

Materiile prime secundare sau intermediare se obţin din petrol, gaze asociate şi gaz natural, prin intermediul unor procese chimice şi fizice.

Petrolul, gazele de zăcământ asociate şi gazele naturale sunt constituite din hidrocarburi saturate slab reactive cu cantităţi variabile de compuşi nehidrocarbonaţi şi libere de hidrocarburi olefinice. Cu toate

acestea, etanul şi hidrocarburile mai grele din aceste surse naturale pot fi convertite în olefine inferioare, adevărate, „cărămizi" pentru obţinerea celor mai multe produse petrochimice [1; 7].

Hidrocarburile aromatice C_6-C_8, deşi prezente în petrol, sunt în concentraţii atât de reduse încât separarea lor nu este economică, motiv pentru care amestecuri bogate în hidrocarburi aromatice C_6-C_8 se pot obţine din procese secundare de prelucrare avansată a petrolului, prin cracare catalitică, reformare catalitică, aromatizare, cracarea termică la presiune scăzută (piroliza) şi prin alte procedee.

Gazele lichefiate LPG (C_3-C_4) din petrol şi din gazele de rafinărie pot fi convertite pe cale catalitică în amestecuri îmbogăţite de hidrocarburi aromatice C_6-C_8 [1].

Gazul de sinteză, amestecul H_2/CO se obţine prin reformarea catalitică cu abur a gazelor naturale sau a altor fracţiuni lichide de petrol şi reprezintă precursorul a două produse chimice de mare volum: amoniacul şi metanolul.

Din aceste trei surse principale de materii prime: olefine inferioare, hidrocarburi aromatice şi gaze de sinteză se obţine o multitudine de produse petrochimice de bază: plastomeri, elastomeri, fibre chimice, îngrăşăminte, detergenţi, coloranţi etc. prin intermediul diferitelor procese chimice de conversie.

1.2.1. PETROLUL

Sursa principală de materii prime pentru petrochimie o constituie petrolul care îşi trage denumirea din cuvintele „petra" (piatră) şi „oleum" (ulei), pentru ţările francofone şi din „erde" (pământ) şi „öl" (ulei) pentru germanici, ca şi cum petrolul ar fi de origine minerală [11].

Asupra formării petrolului s-au emis două teorii principale: minerală şi organică, dar în prezent dovezile duc către ipoteza formării petrolului pe cale organică, petrolul fiind un amestec complex de hidrocarburi.

Potrivit teoriei minerale, petrolul ar fi rezultat din acţiunea vaporilor de apă asupra unor carburi metalice, la temperaturile înalte din adâncurile pământului. Teoria nu este însă confirmată, deoarece în scoarţa terestră, la adâncimea zăcămintelor de petrol, nu au fost găsite carburi metalice, iar temperaturile nu sunt foarte ridicate.

Potrivit ipotezei organice, cu cca. 300 milioane de ani în urmă, au fost create condiţiile prielnice pentru formarea petrolului în apele mai puţin adânci din zona ţărmurilor mărilor, din acumularea unor cantităţi uriaşe de microorganisme, plante, alge marine şi resturi organice.

Schimbările climaterice şi mişcările solului au condus la înglobarea acestor zone în uscat, unde resturile organice au fost supuse timp de milioane de ani unor presiuni şi temperaturi crescânde, care au permis realizarea unor transformări chimice majore, rezultând o varietate largă de

hidrocarburi din clasele: alcani, naftene, aromatice, compuşi cu sulf, substanţe care constituie componenţii de bază ai petrolului.

Compoziţia chimică a ţiţeiului variază între anumite limite, în funcţie de zăcământ, ca urmare a faptului că au existat condiţii diferite de descompunere, în funcţie de zona geografică, precum şi temperatura, presiunea, anumiţi catalizatori, enzime şi în special bacterii [11].

Principalele tipuri de ţiţei comercializate pe piaţa mondială, precum şi cele disponibile din surse interne româneşti, caracterizate prin greutate specifică, conţinut de sulf şi de azot sunt prezentate în tabelul 1.1 [7].

Densitatea (gravity) °API este corelată cu greutatea specifică prin relaţia:

$$°API = \frac{141{,}5}{Greut.Sp \cdot 60/60°F} - 131{,}5$$

- Densitatea petrolului exprimată în °API este larg utilizată fiind determinată prin metoda ASTM D 287.
- Conţinutul de sulf în petrol variază între 0,1–5% şi se determină cu ajutorul tehnicii razelor X
- Conţinutul de azot se determină prin metodele ASTM D 3228 sau ASTM D 4629.

Tabelul 1.1

Principalele tipuri de ţiţeiuri

Ţiţei	API	Greutate specifică [kg/dm³]	Sulf [%]	Azot [%]
Alaska North Slope	26,2	0,8973	1,1	0,2
Arabian Light	33,8	0,8560	1,8	0,07
Arabian Medium	30,4	0,8740	2,6	0,09
Arabian Heavy	28,0	0,8871	2,8	0,15
Athabasca (Canada)	8	1,0143	4,8	0,4
Beta (California)	16,2	0,9580	3,6	0,81
Brent (North Sea)	38,3	0,8333	0,37	0,10
Bonny Light (Nigeria)	35,4	0,8478	0,14	0,10
Boscan (Venezuela)	10,2	0,9986	5,3	0,65
Ekofisk (Norway)	37,7	0,8363	0,25	0,10
Henan (China)	16,4	0,9567	0,32	0,74
Hondo Blend (California)	20,8	0,9291	4,3	0,62
Kern (California)	13,6	0,9752	1,1	0
Kuwait Export	31,4	0,8686	2,5	0,21
Liaohi (China)	17,9	0,9471	0,26	0,41
Maya (Mexic)	22,2	0,9206	3,4	0,32
Shengli (China)	13,8	0,9738	0,82	0,72
Tapis Blend (Malaysia)	45,9	0,7976	0,03	nil
West Hackberry Sweet	37,3	0,8383	0,32	0,10
West Texas Intermediate	39,6	0,8270	0,34	0,08
Xinjiang (China)	20,5	0,9309	0,15	0,35

Principalele tipuri de țiței din România, sunt prezentate în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2

Tipuri de țițeiuri din România [14]

Localitatea	Greutate specifică [kg/dm^3]
MOLDOVA:	
Geamăna;	0,830;
Foale – Tazlău – Lucăcești – Moinești;	0,840 – 0,880
Zemeș;	0,870
Slănic – Ferăstrău.	0,816 – 0,845
Zona Miocenă:	
Câmpeni (Badenian);	0,815 – 0,837
Câmpuri – Vizantea (Sarmat.).	0,809
Zona Miopliocenă MUNTENIA:	
Surani – Cărbunești;	0,830 – 0,900
Berca – Dobâlnași;	0,850 – 0,832 – 0,850
Runcu – Mislea – Buștenari;	0,830; 0,820;0,865
Bărbuncești;	0,861
Boldești;	0,840 – 0,854
Țintea – Băicoi;	0,845 – 0,860
Moreni – Gura Ocniței;	0,880 – 0,950
Bucșani;	0,823 – 0,846
Câmpina.	0,832
DEPRESIUNEA GETICĂ:	
Vâlcele;	0,805 – 0,840
Bustuchini;	0,807 – 0,840
Țicleni;	0,850
Șuțu Seacă.	0,840 – 0,900
PLATFORMĂ MOESICĂ:	
Bibești – Bulbuceni;	0,855
Brădești;	0,759
Iancu Jianu;	0,830
Corbii Marii-Petrești;	0,837– 0,887
Ciurești;	0. 820
Videle;	0,840
Cartojani.	0,920
DEPRESIUNEA PANONICĂ:	
Calacea – Satchinez – Sandea – Variaș;	0,790 – 0,810
Turnu;	0,814
Suplacu de Barcău.	0,960

Petrolul este format din următoarele grupe de compuși:
- hidrocarburi – compuși formați din carbon și hidrogen;
- compuși nehidrocarbonați;
- compuși metalici sub formă de combinații organo-metalici și săruri anorganice.

1.2.1.1. Hidrocarburi

Hidrocarburile care dețin cea mai mare pondere în petrol aparțin următoarelor clase:
- alcani (parafine) – hidrocarburi saturate, alcani liniari și izoalcani (izomeri) cu formula generală C_nH_{2n+2};
- naftene (cicloparafine), formate din hidrocarburi ciclice saturate (C_nH_{2n});
- compuși aromatici. Reprezentanții inferiori ai acestei clase de hidrocarburi: BTX benzenul, toluenul și amestecul de xileni (*o, m, p*) se găsesc în cantități foarte mici în petrolul brut și în fracțiunile ușoare ale acestuia.

Separarea BTX din țiței sau din fracțiunile distilate nu este economică din cauza concentrațiilor reduse în care se găsesc acești componenți.

1.2.1.2. Compuși nehidrocarbonați

Cei mai reprezentativi compuși nehidrocarbonați sunt compușii cu sulf, compușii cu azot și compușii cu oxigen.

- Compușii cu sulf sunt de natură organică (organosulfuri) în marea lor majoritate, hidrogenul sulfurat fiind singurul compus cu sulf de natură anorganică prezent în petrol;

Organosulfurile sunt de două tipuri: acide-mercaptanii și neacide-tiofenii, sulfurile și disulfurile care se găsesc în fracțiunile de petrol.

- Compușii cu azot se găsesc în concentrație foarte mică, nedepășind 0,1% și se găsesc sub formă de heterociclice – piridine, C_5H_5N, și pirole, C_4H_5N – sau în structuri complexe-porfirine.
- Compușii cu oxigen prezenți în petrol sunt mult mai complecși decât compușii cu sulf dar nu sunt otrăvitori pentru sistemele catalitice utilizate în prelucrarea petrolului. Acești compuși sunt acizi carboxilici, acid crezilic, fenol și acid naftenic. Compușii oxigenați pot ajunge la max 3% din petrol.

1.2.1.3. Compuși metalici

Aceștia se găsesc sub forma unor compuși cu Na, Ca, Mg, Al, Fe, Vn și Ni și pot fi săruri anorganice sau compuși organo metalici.

1.2.2. GAZELE ASOCIATE

Gazele asociate sunt prezente în contact sau dizolvate în petrol și se obțin ca produs simultan cu extracția de petrol.

În funcție de zăcământ, gazele asociate pot avea următoarea compoziție, prezentată în tabelul 1.3 [6;11].

Tabelul 1.3

Gaze asociate [%vol]

	Arabia Saudită	Marea Nordului, Anglia	România
Metan	62,2	85,9	50,6–99,1
Etan	15,1	8,1	0,5–12,2
Propan	6,6	2,7	0,2–8,3
Butani	2,4	0,9	0,1–4,5
Pentan +	1,1	0,3	0,1–5,3
H_2S	2,8	–	lipsă
CO	9,2	1,6	0,4–4,6
N_2	–	0,5	–
CO_2	–	–	15,2–25,7

1.2.3. GAZELE NATURALE

Gazele neasociate sunt amestecuri de gaze naturale formate din hidrocarburi uşoare şi compuşi nehidrocarbonaţi, aflate în zăcăminte care nu conţin petrol.

În funcţie de zăcământ, gazele naturale pot avea următoarea compoziţie, prezentată în tabelul 1.4 [6;11].

Tabelul 1.4

Gaze naturale [% vol]

Component	Marea Nordului Anglia	Arabia Saudită	România
Metan	85,9	62,2	96,89
Etan	8,1	15,1	0,92
Propan	2,7	6,6	0,44
Butani	0,9	2,4	0,26
Pentani +	0,3	1,1	0,08
H_2S	–	2,8	–
CO_2	1,6	9,2	0,31
N_2	0,5	0,6	1,10

Rezervele actuale de gaze naturale ale României sunt limitate, fiind estimate la cca. 185 miliarde de m^3, iar producţia anuală este de cca. 12 miliarde de m^3 (70% din consumul intern), fiind într-un declin accentuat, ceea ce conduce la necesitatea unui import de gaze de cca. 30% pentru acoperirea necesarului intern destinat consumului energetic şi chimizării la îngrăşăminte pentru agricultură.

Componentul predominant din compoziţia gazelor asociate şi naturale îl reprezintă metanul, care se află în proporţii mai ridicate în gazele

asociate, cu excepţia României, unde gazele naturale au un conţinut foarte ridicat de gaz metan.

Conţinutul de componenţi nehidrocarbonaţi variază foarte mult de la un zăcământ la altul, componenţi de natură slab acidă, cum este cazul hidrogenului sulfurat şi monoxidului de carbon şi substanţe inerte, ca de exemplu azotul, heliul şi argonul.

Hidrocarburile mai grele decât metanul, prezente în gazele asociate (C_2+), se recuperează sub formă de fracţiune lichidă şi reprezintă o valoroasă materie primă petrochimică pentru piroliza hidrocarburilor în vederea obţinerii etenei.

Propanul şi butanul se separă din gazele asociate şi se valorifică sub formă de LPG (Gaz Petrolier Lichefiat).

Gazele Naturale Lichefiate (NGL) reprezintă acele hidrocarburi mai grele decât metanul (C_2+) care se pot recupera din gazele naturale; cantităţile de NGL depind de conţinutul în hidrocarburi grele din metan şi de procedeul utilizat pentru recuperarea acestora.

Gazele naturale lichefiate sunt apoi fracţionate şi se obţin trei foarte importante materii prime petrochimice şi anume: fracţia C_2, bogată în etan, care se foloseşte ca materie primă pentru fabricarea etenei, gaz petrolier lichefiat LPG – care este un amestec de propan – butan, fiind utilizată ca materie primă petrochimică şi gazolină naturală – N.G., formată în special din hidrocarburi C_{5+}, care în mod normal se adaugă în benzinele auto pentru corectarea curbei de distilaţie, în special pentru creşterea presiunii de vapori şi îmbunătăţirea punctului iniţial de fierbere.

1.2.4. CĂRBUNELE

Cărbunele reprezintă o rocă combustibilă naturală formată din substanţe organice eterogene cu diferite cantităţi de compuşi anorganici.

În ultimele decade şi în special după creşterea preţului barilului de petrol şi previziunile sumbre referitoare la epuizarea rezervelor de petrol, s-au efectuat intense cercetări pentru transformarea cărbunilor în hidrocarburi lichide sau gazeificarea acestora în scopul obţinerii gazului de sinteză CO/H_2, care apoi se poate chimiza prin sinteză Fisher Tropsch.

O comparaţie între elementele componente ale câtorva tipuri de cărbuni şi petrol se prezintă în tabelul 1.5 [6].

România dispune de însemnate resurse de cărbuni care ar putea fi valorificate prin chimizare.

Resursele cunoscute de huilă din România sunt de 755 milioane de tone, din care exploatabile în perimetre concesionate, 105 milioane de tone, iar cele de lignit sunt estimate la 1490 milioane de tone, din care în perimetre exploatabile concesionate, 445 milioane de tone.

Tabelul 1.5

Elemente componente

Component	C	H	S	N	O	H/C [mol]
Petrol	84,6	12,8	1,5	0,4	0,5	1,82
Turbă	56,8	5,6	0,3	2,7	34,6	1,18
Lignit	68,8	4,9	0,7	1,1	24,5	0,86
Cărbune bituminos	81,8	5,6	1,5	1,4	9,7	0,82
Antracit	91,7	3,5	–	–	2,7	0,46

Extracţia anuală de cărbune a României este de 3,3 milioane tone de huilă şi 3,2 milioane tone de lignit pentru scopuri energetice, ceea ce asigură o durată de cca. 85 de ani, numai din rezervele exploatabile cunoscute [12].

Huila provenită din resursele româneşti are o putere calorică de 3650 kcal/kg (15 280 kJ/kg), iar lignitul 1650-1950 kcal/kg (6900–8160 kJ/kg), utilizarea celui din urmă fiind posibilă uneori în termocentralele echipate corespunzător.*

1.2.5. ŞISTURI BITUMINOASE

Şisturile bituminoase sunt roci anorganice slab permeabile impregnate cu substanţe organice cu greutate moleculară ridicată, denumite Kerogen.

Compoziţia şisturilor bituminoase variază de la un zăcământ la altul, astfel că producţia de Kerogen obţinută prin încălzirea şisturilor bituminoase variază în limite foarte largi, de la 45 litri la 136 litri per tonă de şisturi bituminoase.

O analiză tipică a şisturilor bituminoase se prezintă în tabelul 1.6 [6].

Tabelul 1.6

Şisturi bituminoase

Parametri analizaţi	Analiză tipică [6]
Greutate specifică, kg/dm^3	19,70
Azot, %	2,18
Carbon Conradson, %	4,50
Sulf ,%	0,74
Cenuşă, %	0,06

Conţinutul redus de Kerogen, volumele considerabile de pământ care trebuie mişcate şi cantităţile mari de steril reprezintă obstacole majore în dezvoltarea procedeelor de valorificare a şisturilor bituminoase.

* 1 kcal = 4,1868 kJ

1.2.6. NISIPURI GUDRONATE

Nisipurile gudronate se găsesc sub forma unor mari depozite de nisip impregnat cu bitum şi apă, aflate la suprafaţa unor largi bazine sedimentare. Cele mai mari depozite de nisipuri gudronate se află în Canada de Vest, depozite acoperite cu un strat de cca. 6 m grosime de vegetaţie în curs de descompunere.

Recuperarea bitumului din astfel de depozite, reprezintă o operaţie extrem de dificilă care necesită injectarea apei calde alcaline şi a aburului în stratul de nisip gudronat a cărui consistenţă se modifică de la cleios în timpul verii la rigid în timpul iernii.

Bitumenul obţinut are o densitate ridicată, 1,05 kg/dm^3 şi trebuie să fie supus procedeelor de cracare termică şi distilare pentru a se putea obţine combustibili şi cocs.

Principalele caracteristici ale bitumului se prezintă în tabelul 1.7 [6].

Tabelul 1.7

Bitum

Parametri analizaţi	Bitum Athabasca
Greutate specifică la 15,6 °C	6,0 °API
Punct congelare	10 °C
Căldură specifică	0,35 cal/g °C
Vâscozitate 15 °C	3000÷300.000 poise
C/H	8,1
Asfaltene	20 %
Răşini	25 %
Petrol	55 %

1 poise (P) = 0,1 Pa·s

Distilatele obţinute din nisipurile gudronate sunt supuse proceselor de hidrotratare în vederea saturării hidrocarburilor olefinice.

1.3. MATERII PRIME PETROCHIMICE INTERMEDIARE

În categoria materiilor prime petrochimice intermediare intră olefinele C_2-C_5, hidrocarburile aromatice C_6-C_8 şi gazele de sinteză.

1.3.1. HIDROCARBURI OLEFINICE C_2-C_5

Instalaţiile de cracare termică a hidrocarburilor la presiune scăzută, în prezenţa aburului, aşa numitele instalaţii de piroliză (steam cracking unit)

sunt principalele fabricații din care se obțin hidrocarburile olefinice inferioare C_2-C_5 și anume:

• **Etena și propena** sunt cele mai importante materii petrochimice intermediare, adevărate, cărămizi care stau la baza construcției petrochimice.

– Din *etenă* se obține cea mai mare parte a produselor petrochimice de bază și anume: clorură de vinil, etilbenzen, oxid de etenă, polietenă de joasă, medie și înaltă presiune, polietenă lineară, copolimeri etenă-propenă, polistiren etc.

În figura 1.1 se prezintă schema de flux a unei unități petrochimice bazată pe valorificarea hidrocarburilor olefinice C_2-C_4, rezultate dintr-o instalație de piroliză a hidrocarburilor.

Etena se obține în principal din instalațiile de piroliză dar și din gazele de rafinărie, în special din procesele de cracare catalitică.

Pe surse de materii prime, etena se obține în următoarele proporții: 22% din etan, 10% din LPG, 42% din nafta, 6% din motorină, iar diferența de 20% din alte surse.

– Propena se obține în principal din instalațiile de piroliză a fracțiunilor de petrol dar și din gazele de rafinărie provenite din unitățile de cracare catalitică.

Principalele produse petrochimice obținute din propena sunt: polipropena, propenoxidul, izopropilbenzenul, alcooli OXO, isopropanol, alcool alilic, acrilonitril etc

• **Butenele** sunt obținute ca produs secundar din instalațiile de piroliză dar și din gazele de rafinărie. Există patru butene izomere: 1 butenă, isobutenă, *cis* 2 butenă și transbutenă, cu puncte de firbere relativ apropiate, astfel: 1 butenă – 6,3 °C, isobutenă – 6,6 °C, *cis* 2 butenă +3,7 °C și *trans* 2 butenă +0,9 °C.

Deoarece 1butenă și 2butenă conduc la aceleași produse, este economic să se izomerizeze 1butenă la 2butenă (*cis* și *trans*), și apoi să se separe amestecul de izobutenă prin distilare fracționată, ținând seama de ecartul relativ mare al punctelor de fierbere. O alternativă la separarea *n* butenelor de izobutenă o reprezintă extracția cu acid sulfuric a izobutenei, care reacționează la di și triizobutenă, datorită reactivității ridicate a carbonului terțiar.

• **Diene.** Hidrocarburile dienice sunt compuși alifatici care au în structura lor două duble legături în lanțul linear sau în inel, cum este cazul: 1,3 butadiena, 1,4 pentadiena, izoprenul, 1,3 ciclohexadiena și 1,4 ciclohexadiena.

Butadiena și *izoprenul* sunt cele mai importante economic dintre diene pentru utilizarea lor în fabricarea cauciucurilor sintetice: SBR-butadienstiren, PB-polibutadienic și I.R.-poliizoprenic.

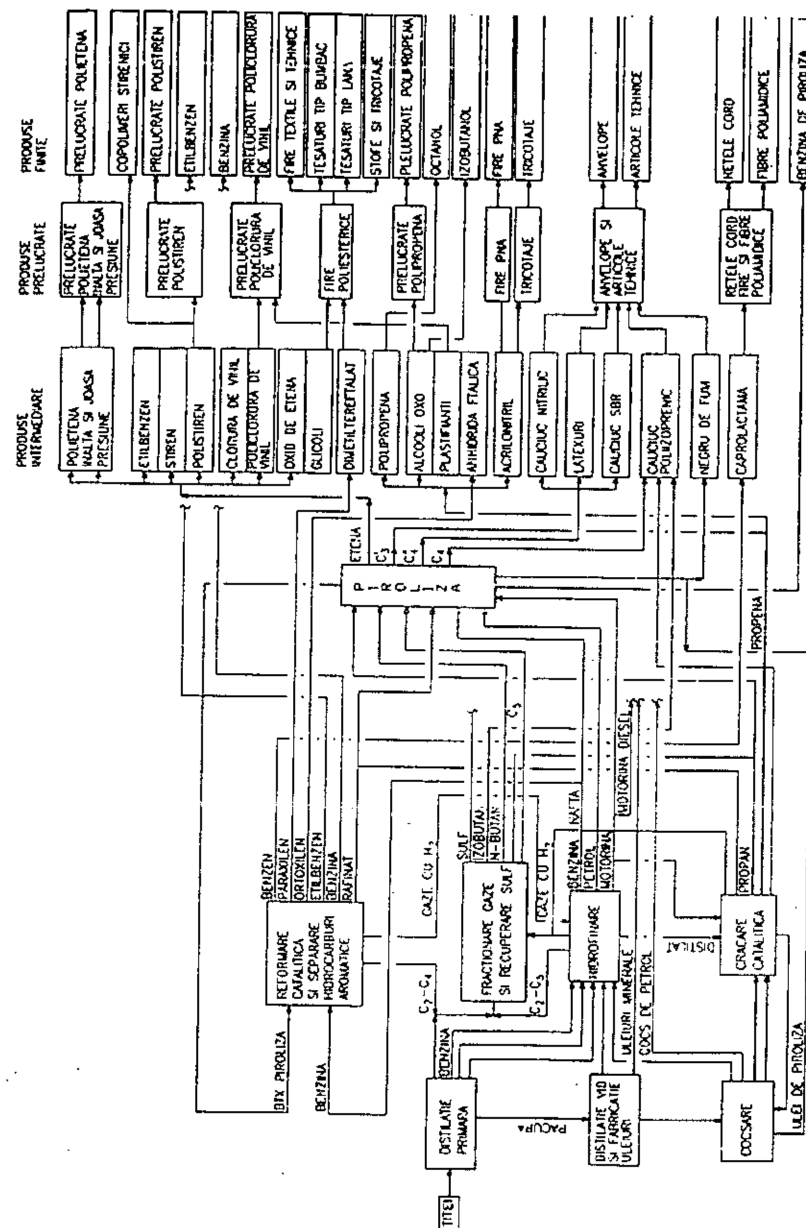


Fig. 1.1. Schema de flux a unui combinat integrat rafinărie-petrochimie.

1.3.2. HIDROCARBURI AROMATICE

Hidrocarburile aromatice cu cea mai mare importanță pentru industria petrochimică sunt: benzenul, toluenul, etilbenzenul și xileni (o, m, p xilen).

Punctele de fierbere și de congelare ale principalelor hidrocarburi aromatice sunt prezentate în tabelul 1.8 [7;13].

Tabelul 1.8

Hidrocarburi aromatice C_6-C_8

Denumirea produsului	Punct de fierbere °C	Punct de congelare °C	Greutate specifică kg/dm³
Benzen	80,1	5,5	0,879
Toluen	110,8	-95	0,866
O xilen	144,4	-25,2	0,881
m xilen	139,1	-46,8	0,867
p xilen	138,4	+13,3	0,861
Etilbenzen	136,2	-94,9	0,867

Sursele pricipale pentru obținerea hidrocarburilor aromatice provin din benzina de piroliză și din procesele de reformare catalitică ale benzinelor grele din rafinăriile de petrol ca și din procesele specifice de aromatizare ale hidrocarburilor olefinice.

Produsele de reformare catalitică și benzinele de piroliză sunt bogate în hidrocarburi aromatice C_6, C_7 și C_8, care pot fi extrase prin distilare extractivă cu solvenți selectivi.

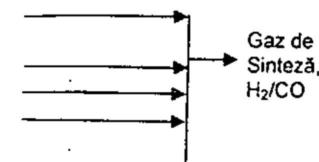
Procesul de aromatizare a hidrocarburilor olefinice diferă prin structura materiilor prime și prin tipul de catalizator utilizat. Se folosesc două tipuri de catalizatori, pe scară industrială și anume: ZSM –5 zeolit modificat cu oxizi metalici și Zn/MFI, ambele tipuri conducând la reducerea formării cocsului.

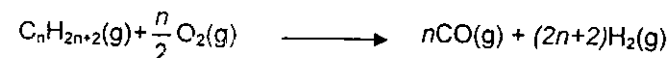
1.3.3. GAZUL DE SINTEZĂ

Gazul de sinteză reprezintă un amestec de monoxid de carbon și hidrogen, în care raportul celor doi componenți variază în funcție de materiile prime, procesul tehnologic și destinația finală a gazului de sinteză.

Materiile prime folosite pentru obținerea gazului de sinteză variază de la cărbuni, utilizați în special înainte și în timpul celui de al doilea război mondial în Germania și în zilele noastre în Africa de Sud de către SASOL II și III, la gaz metan și hidrocarburi lichide prin procedee de reformare și oxidare parțială [5; 6]:

1) reformarea cu abur a gazului natural
2) oxidarea parțială a gazului metan și a fracțiunilor lichide
3) reformarea cu abur a produselor petroliere
4) gazeificarea cărbunilor





$$C_nH_{2n+2}(g) + \frac{n}{2}O_2(g) \longrightarrow nCO(g) + (2n+2)H_2(g)$$

În practică, raportul dintre CO și H_2 este mai mic datorită faptului că metanul se poate oxida la dioxid de carbon și apă, iar produsele grele oxidate parțial cu oxigen și abur la 1 450°C și 50-60 atm (50,66 ÷ 60,8 bar), conduc la un raport egal între CO și H_2.

Gazul de sinteză reprezintă un precursor petrochimic important din care se poate obține o gamă foarte diversă de hidrocarburi, de la olefine la benzine și motorine prin procedeul Fisher Tropsch clasic sau modificat, oxoalcooli, prin procedee de hidroformilare (oxosinteză), hidrogen, utilizat pentru fabricarea amoniacului, din care apoi se pot obține uree, azotat de amoniu, hidrazine etc.

Procedeul Synthol care aplică tehnologia Fischer Tropsch în uzinele Sasol din Africa de Sud constă în gazeificarea cărbunilor într-un reactor care utilizează stratul fluidizat de catalizatori pe bază de fier, din care apoi se obțin ca produse principale: benzina, petrol reactor și motorină, iar ca produse secundare: etenă, propenă, alfa olefine, sulf, fenol și amoniac.

Bibliografie

[1] V. Vânlu, R. Mihail, V. Măcriș, Gh. Ivănuș. *Piroliza hidrocarburilor.* Editura Tehnică, 1980
[2] Gh. Ivănuș. *Piroliza termocatalitică a unor hidrocarburi și a unor amestecuri ale acestora,* Teză de doctorat, Ianuarie 1979 Universitatea de Petrol și Gaze – Ploiești.
[3] Gh. Ivănuș. *Repere petrochimice.* Discurs de recepție în Academia de Științe Tehnice din România, Ianuarie 2006.
[4] S. Raseev. *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining,* Editura Marcel Dekker Inc. 2003.
[5] I. Velea, Gh. Ivănuș. *Monomeri de sinteză* vol. 1. Editura Tehnică, București, 1989.
[6] S. Matar. *Chemistry of Petrochemical Processes* 2nd Edition, Gulf Publishing Company Houston, Texas, 2000.
[7] Chang S. Hsu, Paul R. Robinson. *Practical Advances in Petroleum Processing* vol. 1, Editura Springer, 2006, USA.
[8] Peter H. Spitz. *Petrochemicals: The rise of an Industry* Ed. John Winley and Sons, 1988, USA.
[9] LP Hallee, S.B. Zdonik, E.J. Green. *Manufacturing Ethylene* (1966-1970). Reprinted from the Oil and Gas Journal by Stone – Webster, 2004.
[10] M. Toader. *Românii între ruși și sovietici.* Academia Română – Filiala Iași, Red. Centrul de istorie și civilizație europeană Vol. XII-XIV/2004-2005. Casa Editorială Demiurg (Redactor șef Gh. Buzatu).

[11] Gh. Ivănuş ş. a. *Industria de petrol şi gaze din România*. Editura AGIR, 2008.
[12] · ·. *Stategia Energetică a României în perioada 2007-2020*/05.07.2007, Ministerul Economiei şi Comerţului.
[13] John H. Perry. *Chemical Engineers'Handbook*, Forth Edition Mc. Graw – Hill, 1963.
[14] D. Paraschiv. *Geologia zăcămintelor de hidrocarburi din România*. I.G.G. St. Tehn. şi Ec., Seria A „Prospecţiuni şi explorări geologice", Nr. 10, 1975.

2
HIDROCARBURI

2.1. ETENA

Etena constituie una din materiile prime cu cele mai multe utilizări în petrochimie şi în sinteza chimică organică.

Datorită reactivităţii sale, ea se foloseşte atât pentru obţinerea directă a unor produse finite, şi în primul rând al polietenei, cât şi a unui mare număr de produse intermediare pentru diferite sinteze ca de exemplu pentru sinteza etenoxidului, a stirenului etc

Domeniul cel mai important de utilizare îl constituie însă industria polimerilor sintetici.

Tendinţa din ce in ce mai accentuată a dezvoltării producţiei de polietena, de joasă, medie si înaltă presiune, a creşterii continue a producţiei de policlorură de vinil precum şi a intermediarilor petrochimici de sinteză, face ca etena să constituie monomerul de bază pentru industria organică de mare tonaj din ultimii 60 ani.

Aceste considerente sunt ilustrate de ritmul spectaculos în care au crescut capacităţile nominale ale producţiei mondiale de etenă în perioada 1970-1998 conform tabelului 2.1.1 [1; 2] şi perspectiva 2000-2012 aşa cum se vede în figura 2.1.1 [62].

Dezvoltarea acestor capacităti de producţie sunt rezultatul creşterii accelerate a consumului de etenă, care de la 3,3 mil. t în anul 1960 a atins cifra de 130 milioane tone/an în 2008, cu tendinţa de creştere în perspectivă, la 165 milioane în 2012, ceea ce dovedeşte în mod grăitor interesul şi ponderea pe care o are producţia de etenă în ansamblul industriei petrochimice moderne. În tabelul 2.1.2 se prezintă consumul mondial de etenă până în 1990, iar din figura 2.1.1 se poate deduce şi consumul după 1990 până în 2012 [62].

În figura 2.1.2 se prezintă creşterea capaciăţii mondiale de producţie a etenei de la 130 milioane în 2008 până în 2020 [62].

Examinarea atentă a datelor din cele două tabele scot în evidenţă o rată de creştere ridicată a producţiei şi consumului de etenă în ţările în curs de dezvoltare, cu precădere în ţările din Asia şi America Latină şi în mod special în acele ţări care dispun de resurse bogate de hidrocarburi.

Dealtfel, este semificativ faptul că peste 95 % din etena produsă se obţine din hidrocarburi, cu excepţia unor ţări care dispun de resurse neconvenţionale cum este alcool etilic de fermentaţie prin folosirea biomasei, a cărbunelui, respectiv metanolului produs din această materie primă.

Structura procentuală pe principalii consumatori de etenă se prezintă astfel: polietenă 35–40%, oxid de etenă 18–20%, clorură de vinil 5–12%, etilbenzen 8–10%, etanol 8–14%, alte produse chimice 10–12%, de unde rezultă că ponderea în consumul de etenă este deţinută de polimeri şi de oxidul de etenă [1].

Tabelul 2.1.1

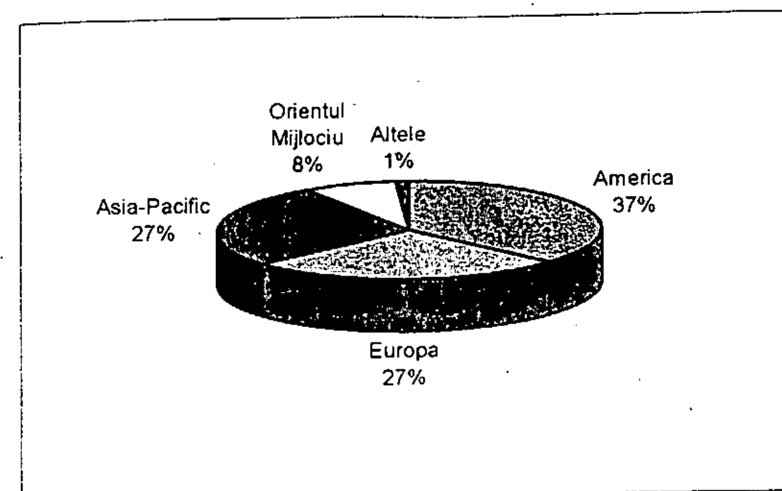
Capacităţi nominale mondiale de producţie a etenei [mii t/an]

Ţara producătoare	Anul		
	1970	1980	1990
America de N.	9 800	19 600	17 000
Europa de V.	6 750	11 600	13 500
Europa de E.	1 550	4 600	7 200
Japonia	3 900	4 300	6 000
Ţări în curs de dezvoltare			
Asia	140	2 010	4 470
Orientul Mijl.	30	370	3 480
Africa	–	120	1 050
America Latină	230	1 730	5 430
Total mondial	22 400	44 330	58 130

Tabelul 2.1.2

Consumul modial de etenă [mii t/an]

Ţara consumatoare	Anul		
	1970	1980	1990
Ţări industrializate			
America de N.	8 600	14 000	17 000
Europa de V.	6 300	10 500	14 500
Europa de E.	1 200	3 200	5 200
Japonia	3 000	4 300	6 000
Total ţări industrializate	19 100	32 000	42 700
Asia	75	1 400	5 200
Orientul Mijl.	15	100	2 300
Africa	–	60	1 000
America Latină	190	1 340	2 800
Total ţări în curs de dezvoltare	280	2 900	11 300
Total mondial	14 380	34 900	54 000



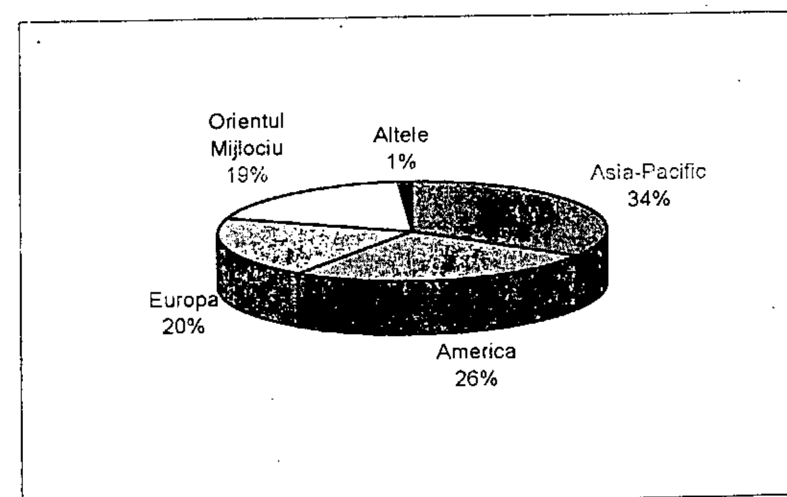


Fig. 2.1.1. Evoluţia capacităţii mondiale de etenă până în 2012.

Producţia de etenă cunoaşte un ritm de creştere destul de ridicat şi în Europa Centrală şi Est aşa cum rezultă din tabelul 2.1.3, şi un ritm mai lent în Europa de Vest, aşa cum se constată din figura 2.1.3 [4;5].

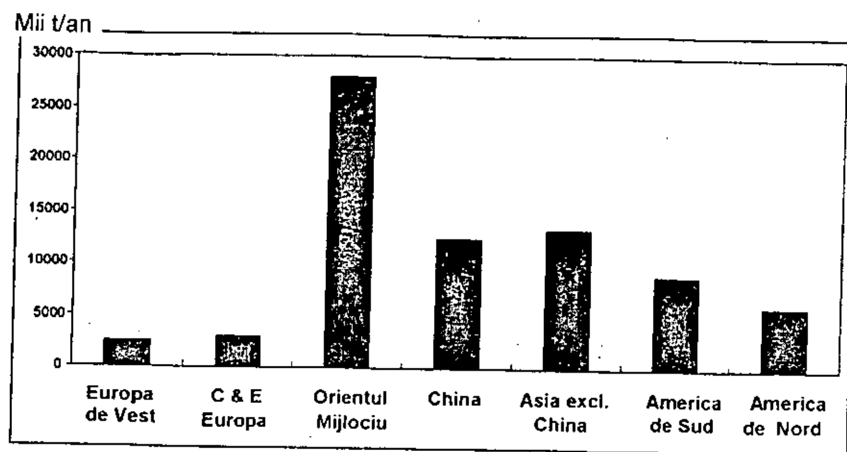
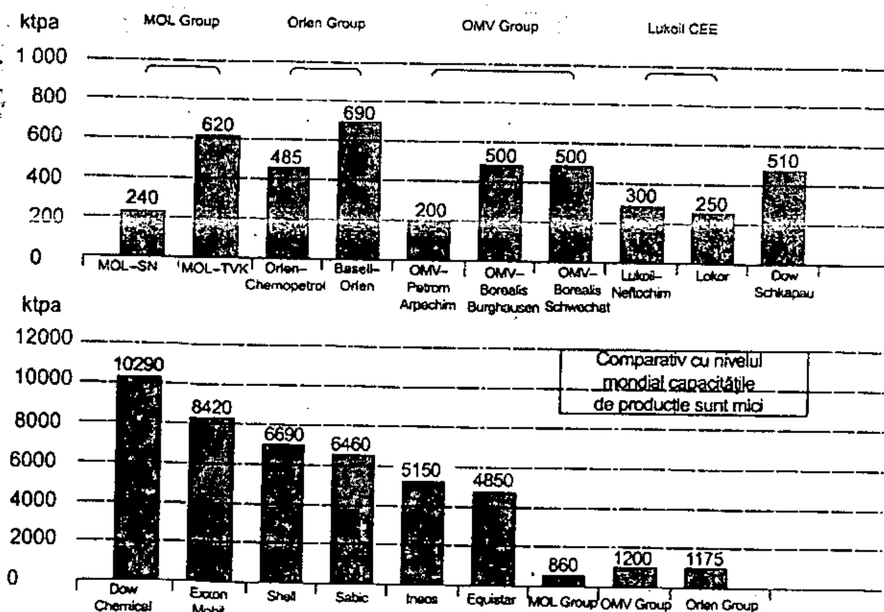


Fig. 2.1.2. Creşterea capacităţii mondiale de producţie a etenei de la 130 milioane tone în 2008 până în 2020.

Tabelul 2.1.3

PRODUCŢIA DE ETENĂ ÎN EUROPA CENTRALĂ ŞI DE EST



Comparativ cu nivelul mondial (Dow Chemical, Exxon Mobil etc), ţările din Europa Centrală şi de Est dispun de capacităţi reduse de fabricare

a etenei iar Grupul OMV-Petrom, devine şi mai puţin important odată cu vânzarea ultimei instalaţii de piroliză din Romania, instalaţia de piroliză 2 de la Arpechim Piteşti, către Oltchim.

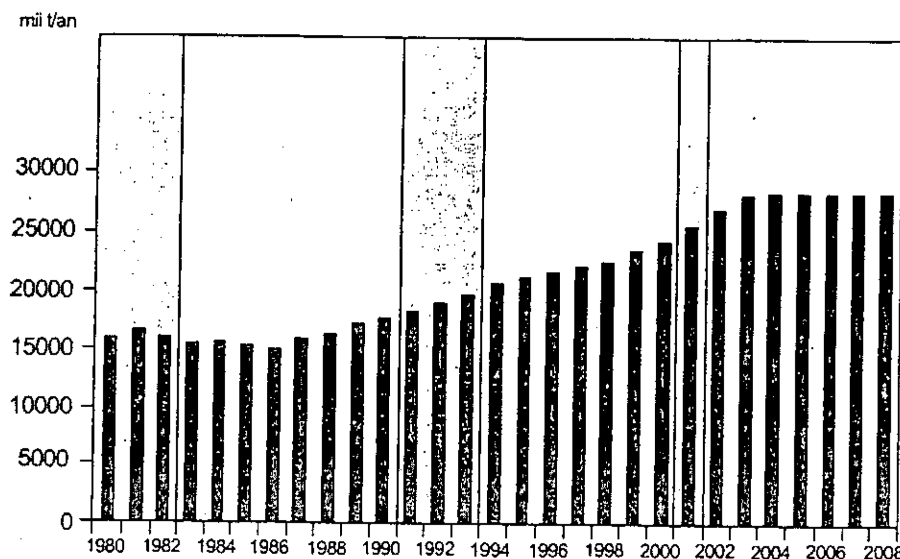


Fig. 2.1.3. Creşterea capacităţii producţiei de etenă în Europa de Vest.

Orientată mai cu seamă pe folosirea naftei ca materie primă, producţia de etenă din Europa de Vest cunoaşte o dezvoltare şi modernizare a instalaţiilor de piroliză existente şi mai puţin construcţia de unităţi noi.

În comparaţie cu producătorii de etenă din Golful Persic, care folosesc cu precădere etanul şi propanul ca materii prime, cei din Europa, deşi folosesc materii prime lichide mai scumpe, reuşesc să obţină profit datorită produselor colaterale valoroase obţinute simultan din piroliza naftei şi motorinei: fracţia butan-butene, butadienă şi hidrocarburi aromatice din benzina de piroliză: benzen, toluen, o, m, şi p xilen.

În tabelul 2.1.4 sunt prezentate dezvoltările masive ale petrochimiei în Europa Centrală, mai cu seamă după 1990, perioadă în care Romania a distrus o industrie petrochimică performantă, existentă înainte de 1990.

Înainte de 1990 România dispunea de însemnate capacităţi de produse petrochimice: 750 000 t/an etenă, 400 000 t/an propenă, 214 000 t/an LDPE, 170 000 t/an HDPE, 120 000 t/an PP, 90 000 t/an PS, toate dezmembrate, rămânând în funcţiune numai producţia de PVC, de la Oltchim, bazată pe import de VCM şi poliolefinele de le Petromidia.

Tabelul 2.1.4

Dezvoltări petrochimice în Europa Centrală 2001–2006

Compania	Produsul petrochimic	Cantitate, 10^3 t/an
1. Mol TVK	Etenă	860
	Propenă	455
	LDPE	300
	HDPE	400
	P.P	545
2. Orlen-Basell	Etenă	1200
	Propenă	700
	LDPE	180
	HDPE	400
	P.P	640
3. OMV-Borealis	Etenă	1200
	Propenă	680
	LDPE+LLDPE	570
	HDPE	410
	P.P	610

2.1.1. PIROLIZA HIDROCARBURILOR

2.1.1.1. Materii prime pentru piroliza hidrocarburilor

Stabilirea unor criterii general valabile pentru alegerea materiilor prime destinate instalațiilor de piroliză nu este posibilă datorită caracterului conjunctural al elementelor care intervin în luarea deciziei. Cu toate acestea, se pot emite unele linii generale ce pot prezenta interes în funcție de locul unde urmează să se realizeze instalația de piroliză, de profilul dorit al produselor instalației, de data la care urmează să intre în funcțiune uzina, şi de factori economici specifici.

Printre criteriile care prezintă un grad mai ridicat de valabilitate vom discuta în cele ce urmează: disponibilitatea materiilor prime şi prelucrabilitatea acestora.

Criteriul de disponibilitate

Planificarea construirii unei instalații de piroliză pune de fapt o problemă majoră: pe ce materii prime se va putea conta la data intrării în funcțiune a acesteia, dat fiind că:

- cererea de materii prime este în unele cazuri mai mare decât posibilitățile de asigurare, în special în țările importatoare de țiței;
- alegerea capacității de producție a instalației de olefine nu este limitată numai la posibilitățile de desfacere a produselor, ci şi la disponibilul de materii prime;
- asigurarea unei exploatări economice a instalațiilor de piroliză impune selecționarea unor materii prime cu proprietăți specifice;

- lipsa unor fracțiuni lichide uşoare în cantități suficiente a impus orientarea producătorilor de olefine către utilizarea unor motorine de distilație atmosferică şi de vid, pentru care sunt însă necesare tehnologii şi cuptoare de piroliză specifice acestora.
- orientarea către fracțiuni lichide de petrol a producătorilor de etenă din Europa şi către gaze a celor din Orientul Mijlociu şi SUA.

Desigur că problema asigurării cu materii prime se pune atât pentru instalațiile planificate a se construi, cât şi pentru cele aflate în funcțiune, şi pentru care lipsa de flexibilitate în alimentarea cu materii prime reprezintă o problemă în plus care trebuie rezolvată de producătorii de olefine.

Pentru a înțelege mai bine problemele pe care le ridică alegerea materiilor prime se indică în tabelul 2.1.5 consumul specific de materii prime de diverse calități, precum şi distribuția produselor secundare obținute, raportate la tona de etenă, în instalațiile de piroliză standard [2].

Tabelul 2.1.5

Consumul specific de materii prime şi distribuția produselor

	Etan	Propan	Butan	Benzină	Motorină uşoară	Motorină grea
Debit alimentare, t/t etenă	1,30	2,40	2,50	3,20	3,8	4,3
Produse obținute, t/t etena						
• gaze combustibile	0,20	0,75	0,63	0,55	0,43	0,43
• etenă	1	1	1	1	1	1
• propenă	0,04	0,38	0,52	0,51	0,58	0,62
• fracție C4						
- butadienă	0,010	0,08	0,07	0,14	0,15	0,17
- butene	0,008	0,03	0,17	0,14	0,19	0,18
•benzină						
(C_5-210 °C)	0,042	0,15	0,10	0,72	0,57	0,60
(>210 °C)	–	0,03	0,01	0,14	0,88	1,30

Din examinarea cifrelor din tabelul 2.1.5 rezultă că:

- pe măsura ce creşte greutatea moleculară a materiei prime de la etan la motorine (cu nr. de atomi carbon C_{22}-C_{28}) consumul specific al acestora creşte de la 1,3 la 4,3 t m.p./t etenă;
- importanța separării şi valorificării produselor secundare creşte odată cu trecerea la materii prime gazoase si lichide din ce în ce mai grele, ceea ce face ca instalațiile de piroliză moderne să devină adevărate complexe industriale pentru producerea unor hidrocarburi cum sunt: propena, butadiena, benzenul, toluenul, xilenii, izoprenul, stirenul şi componenții aromatici. Economicitatea instalației devine astfel dependentă de valorificarea acestor produse, iar pentru cazul specific al motorinelor şi de utilizare a cantităților relativ însemnate de combustibil lichid rezidual (fuel oil).

Instalaţiile moderne de piroliză din generaţia nouă, echipate cu cuptoare de piroliză performante necesită consumuri de materii prime mai mici, aşa cum se poate constata din tabelul 2.1.6 [18].

Tabelul 2.1.6

Randamente din piroliza diferitelor materii prime

Componenţi, U/M	Etan	Propan	Butan	Nafta	Motorina	HCR
Timpul de şedere [s]	0,3451	0,3337	0,3440	0,3572	0,32	0,3
Diluţie cu abur [kg/kg]	0,3	0,3	0,487	0,45	0,8	1
P/E [kg/kg]	(65)*	(90)*	0,35	0,55	0,54	0,53
H_2	4,05	1,55	1,09	0,92	0,71	0,68
CO	0,04	0,04	0,04	0,01	0,01	0,01
CO_2	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0,01
H_2S	0,01	0,01	0,01	0	0	0
CH_4	3,52	23,27	20,29	14,91	10,58	11,08
C_2H_2	0,47	0,51	0,42	0,47	0,38	0,6
C_2H_4	52,31	37,51	35,81	28,45	25,93	25,98
C_2H_6	35,03	2,80	4,16	4,23	2,82	2,81
C_3H_4	0,02	0,57	0,93	0,76	0,63	0,97
C_3H_6	1,13	14,82	17,24	15,64	14,07	16,02
C_3H_8	0,12	9,96	0,35	0,51	0,37	0,42
C_4H_4	0,05	0,08	0,10	0,13	0,12	0,04
C_4H_6	1,80	2,90	4,08	4,79	5,73	8,03
C_4H_8	0,19	1,00	2,83	4,52	3,61	4,14
C_4H_{10}	0,21	0,04	6,07	0,44	0,05	0,06
Benzen	0,47	2,12	2,69	7,12	5,44	5,64
Toluen	0,07	0,40	0,77	3,10	3,49	2,73
Xileni	–	0,05	0,11	1,16	0,92	0,46
Etilbenzen	–	0,01	0,01	0,62	0,37	0,34
Stiren	0,02	0,20	0,24	1,14	1,18	1,12
Benzină de piroliză	0,32	1,26	1,81	7,96	7,28	6,91
Ulei greu	0,16	0,89	0,94	3,09	16,30	7,95
TOTAL	*100*	*100*	*100*	*100*	*100*	*100*

(65)*, (90)* – Conversia materiei prime; HCR – fracţie de la hidrocracare

Materiile prime folosite cu precădere la fabricarea etenei prin procedeul de piroliză a derivatelor de petrol sunt:

- etanul, propanul, *n*-butanul şi amestecurile acestora
- gazolinele obţinute în schelele de extracţie a ţiteiului
- nafta, benzine de distilaţie primară
- rafinatul provenit de la reformarea catalitică a benzinelor
- benzine hidrogenate provenite din procese de cracare termică, cum sunt: reducerea de vâscozitate şi cocsarea
- petrolul
- motorină de distilaţie atmosferică şi motorină de distilaţie de vid, dezaromatizate şi hidrotratate pentru reducerea conţinutului de sulf

Compoziţia unor benzine utilizate în procesele de piroliză se prezintă în tabelul 2.1.7 [2].

Tabelul 2.1.7

Compoziţii ale unor benzine destinate producţiei de olefine

Caracteristicile fizico-chimice	Benzina uşoară	Benzina parafinoasă	Benzină rafinat	Benzină naftenică
$d_{15,5°C}^{15,5°C}$	0,663–0,698	0,670	0,713–0,743	0,745
Iniţial, °C	39–45	42	43–61	82
95% vol. C	97–117	95	172–190	151
n-parafine, % greutate	45–64	61	41–54,1	23,9
i-parafine, % greutate	25–33	26	32–54,1	26,1
Naftene, % greutate	9–18	10	20–33,8	40
Aromatice, % greutate	1.6–6	3	7–12,1	10
C/H	–	5,57	5,6–5,88	5,80
Sulf, % greutate	–	0,02	0,002–0,03	0,056

Se cunoşte calitativ de mult timp că proporţia diferitelor clase de hidrocarburi (parafine, izoparafine, naftene) din materia primă (benzine, motorine) determină într-o măsură apreciabilă distribuţia procentuală a produşilor de piroliză. Astfel, o proporţie mai mare de hidrocarburi parafinice în materia primă determină obţinerea unor randamente mai mari de etenă pe când o proporţie mai mare de izoparafine determină randamente mai mari în propenă; prezenţa unei concentraţii mai mari de naftene conduce la conversii mai mari în hidrocarburi C_4 (şi deci şi butadienă) şi în condiţii mai severe de piroliză şi la proporţii mai mari de hidrocarburi aromatice.

În comparaţie cu benzinele, compoziţia motorinelor este cu mult mai complexă, aşa cum se poate constata din tabelul 2.1.8.

Motorinele uşoare, conţin, în funcţie de natura ţiteiului din care provin mai mult sulf decât benzinele, conţinutul acestuia putând varia de la 0,1% pentru ţiteiul din Nigeria la 2% pentru cel din Kuweit.

Tabelul 2.1.8

Clase de hidrocarburi reprezentative în motorina cu limite de fierbere 176–343 °C

Denumirea clasei de hidrocarburi	Numărul de cicluri		
	saturate	aromatice	total
Parafine	0	0	0
Monocicloparafine	1	0	1
Dicicloparafine cu cicluri izolate	2	0	2
Tricicloparafine	3	0	3
Benzeni	0	1	1
Tetralină şi alchileniderivaţi	1	1	2
Benzodicicloparafine	2	1	3
Dicicloparafine cu cicluri condensate	2	0	2
Naftocicloparafine	1	2	3
Dibenzocicloparafine	1	2	3
Aromatice triciclice	0	3	3

Motorinele de vid pot atinge un conţinut de sulf de circa 3% greutate.

Sulful conţinut iniţial în materia primă supusă procesului de piroliză se repartizează între produsele de reacţie, aşa cum se indică în tabelul 2.1.9 [2].

Tabelul 2.1.9

Repartiţia sulfului în produsele de piroliză, în % din totalul sulfului conţinut în materia primă

Denumirea produselor de piroliză	Benzină	Motorină DA	Motorină DV
Gaze cracate	60–80	35–45	35
Benzină de piroliză	5–10	5	5
Combustibil greu	5–10	50	60

Se poate astfel constata că pe măsură ce se trece la materii prime mai grele ponderea sulfului conţinut în fracţiunile lichide creşte, ceea ce face şi mai dificilă valorificarea integrală a acestora.

Dacă alegerea materiei prime pentru instalaţiile producătoare de olefine este în primul rând o chestiune de disponibilitate a acesteia, se remarcă totuşi o tendinţă generală de orientare spre utilizarea unor materii prime în funcţie de zonele geografice.

Evidentă, în acest caz, este evoluţia producţiei de etenă şi în funcţie de natura materiilor prime supus procesului de piroliză, care s-a schimbat din 1970, când aproximativ 50% din producţia de etenă provenea din etan, 34% din propan, 3% din butan şi numai 12% din fracţiuni lichide de petrol, scăzând apoi ponderea gazelor (etan+LPG) la 42% şi crescând ponderea fracţiilor lichide de petrol (benzină şi motorină) la 48%, ca să ajungă după 2000 la cca 20% din etan, 12%din LPG, 40% din nafta şi condensat şi 6% din motorină [61].

În unele zone geografice, deşi în valoare absolută cantitatea de etenă ce se obţine din fracţiuni gazoase, creşte, totuşi, ponderea acesteia scade

în favoarea etenei ce se obţine din piroliza fracţiunilor lichide grele; aceasta este o urmare firească a rezervelor limitate de gaze naturale, solicitate şi pentru întrebuinţări energetice, domestice şi pentru a căror completare se importă însemnate cantităţi de gaze naturale lichefiate.

Industria de prelucrare a ţiţeiului în S.U.A. este puternic orientată către fabricarea combustibilului de motoare astfel că nu se poate conta pe cantităţi însemnate de distilate primare ce ar putea fi destinate instalaţiilor de piroliză. De aceea, orientarea spre fracţiuni lichide are în vedere: rafinatele de la reformare catalitică, fracţiuni grele de lampant şi în special motorine de distilaţie atmosferică şi vid.

Producţia de olefine din Europa se bazează în principal pe fracţiuni lichide din ţiţei şi în special benzine. Instalaţiile de piroliză sunt amplasate în cadrul sau în vecinătatea unor rafinării de prelucrare a ţiţeiului, de unde îşi procură materiile prime (benzina de distilaţie primară, rafinatele de la reformare catalitică, petrol, motorine şi fracţii de etan-propan) şi către care se returnează unele produse secundare pentru valorificare (benzină de piroliză folosită drept component în benzina auto, fracţia C_4 pentru alchilare, gaze combustibile, hidrogen etc.).

Cererea crescândă pentru distilatele medii (combustibili diesel şi combustibili domestici), care reprezintă în medie 27% din totalul de ţiţei prelucrat, sunt factorii determinanţi asupra felului şi cantităţii de ţiţei ce se prelucrează. Prelucrarea unor ţiţeiuri bogate în fracţiuni medii şi grele conduce la reducerea producţiei de fracţiuni uşoare, destinate petrochimiei, ceea ce explică creşterea preţului naftei în Europa.

Din examinarea datelor de mai sus rezultă că asigurarea cu materii prime a unei instalaţii de piroliză ce ar urma să intre în funcţiune după 2012 reprezintă o problemă dificilă datorită cererii crecânde de benzină si motorina. Astfel, pentru instalaţii de piroliză cu capacitate de 500 000 t/an etenă sunt necesare circa 1,6 mil. tone de benzină, care corespunde producţiei unei rafinării cu o capacitate de 8 mil. tone/an ţiţei.

Criteriul de prelucrabilitate

În afară de criteriul de disponibilitate a materiei prime menţionat mai înainte (şi care implică analiza unor elemente de rentabilitate, efort de investiţie, conjunctura economică), criteriul denumit uneori mai mult sau mai puţin arbitrar – „prelucrabilitate" ocupa un loc aparte datorita unei strânse interdepenţe cu „variabilele de proces" şi, evident cu criteriile economice. Singurele criterii - sau variabile - strâns interdependente cu toate celelalte (tehnologice sau constructive) sunt desigur criteriile economice, cost, rentabilitate, efort de investiţii şi aspecte conjuncturale de preţ de vânzare).

Tendinţa marcantă din ultimii ani de a proiecta şi construi instalaţii de piroliză „flexibile" putând prelucra materii prime uşoare (gaze, bezine) sau grele (lampant sau motorine) a determinat utilizarea din ce în ce mai frecventă a crieriului denumit „prelucrabilitate" a unor materii prime atât de diferite, în aceeaşi instalaţie schimbând numai condiţiile de operare.

Criteriul de prelucrabilitate nu poate implica unitați de măsura cantitative, dar poate fi reflectat de costul etenei, de rentabilitatea producției obținute pe tonă de materie primă prelucrată ținând seama de valorificarea celorlalte produse. Ori valorificarea celorlalte produse este în foarte mare măsură funcție de conjunctura economică.

Înainte de a discuta influența finală a factorilor economici este necesar să se discute relațiile între compoziția diferitelor materii prime disponibile sau potențiale, condițiile de piroliză și rezultatele obținute (conversie, randament, distribuție de produși etc).

Cu toate că, pe masură ce se trece de la etan la motorină secțiile de separare și purificare devin mai complexe, inima întregului ansamblu o constitue secția de reacție – cuptoarele de piroliză – de care depinde în ultima instanță nivelul tehnologic al instalației de piroliză și economicitatea acesteia.

Din aceasta cauză la proiectarea instalaților de piroliză trebuie să se țină seama de unele principii legate de prelucrabilitate:

1) Secția de reacție se proiectează, de regulă, pentru prelucrarea unei anumite materii prime de ale cărei caracteristici se ține seama la dimensionarea serpentinei cuptoarelor și a secției de separare. În practică însă, rareori se întâmplă ca după punerea în funcțiune a instalaților, să se dispună de o materie primă identică cu aceea luată in considerație la dimensionarea tehnologică.

De aici rezultă necesitatea ca proiectantul să ia în considerare funcționarea instalației cu fracțiuni gazoase și lichide, cu caracteristici ce pot varia în anumite limite.

2) Pentru a putea face față unei cereri variabile de produse din partea consumatorilor, este bine ca secția de reacție, cuptoarele de piroliză, să fie dimensionată astfel încât să funcționeze cu producții diferite (t etenă/m^3 zonă de reacție) și cu o distribuție variabilă a produselor secundare și a raportului etenă/propenă. Aceasta presupune operarea cuptoarelor de piroliză la parametri ce pot varia în anumite limite, funcție de natura materiei prime disponibile și de distribuția dorită a produselor finite.

3) Din cele arătate anterior derivă necesitatea de a dispune de informații suficiente cu privire la compoziția materiilor prime, urmând ca modul de comportare al acestora să fie determinat prin simulare cu ajutorul unor programe de calcul specifice.

4) Prelucrabilitatea nu înseamnă numai posibilitatea de a prelucra materii prime cu o anumită variație a caracteristicilor de bază ci și prelucrarea unor amestecuri de materii prime cu greutăți moleculare medii și limite de distilație diferite, cum sunt gazele lichefiate, gazolina, benzina și motorina. Pentru aceasta este necesar ca încă din faza de proiectare să se ia măsurile de prevedere necesare în dimensionarea serpentinelor sistemelor de convecție, reacție, răcire a gazelor și de recuperare a căldurii conținute de acestea.

Oricât de flexibilă ar fi o instalație de piroliză este totuşi necesară o anumită selecționare a materiilor prime lichide. Pentru a defini un instrument

de selecționare firma Gulf [7] a propus un indice denumit INCA și care reprezintă un acronim al componentelor existente în benzine, astfel:

I % vol. – Izoparafine
N % vol. – Normalparafine
C % vol. – Cicloparafine
A % vol. – Aromatice

Pentru a determina indicele INCA este necesară analiza completă a materiei prime: compoziția procentuală pe clase de hidrocarburi corelată cu limitele de fierbere, numărul de atomi de carbon, greutatea moleculară și tipul hidrocarburilor prezente.

Se construiește apoi un grafic, de tipul celui din figura 2.1.4, care este specific pentru fiecare tip de benzină în parte. Corelarea acestui indice specific fiecărei materii prime cu condițiile de funcționare ale cuptoarelor permite stabilirea distribuției produselor de reacție, așa cum se arată în tabelul 2.1.10.

Examinarea și compararea unora dintre rezultatele experimentale publicate poate conduce la o mai bună înțelegere a randamentului în olefine ce pot fi obținute din difertite materii prime, în funcție de compoziția pe clase de hidrocarburi a acestora.

Hidrocarburile parafinice C_4 și superioare conduc la randamente relativ mai ridicate în etenă față de celelalte clase de hidrocarburi prezente în fracțiunile lichide.

Produsele de reacție rezultate din descompunerea primară a n-parafinelor sunt olefine normale cu un număr de atomi de carbon până la *n-1*; în care *n* este numărul atomilor de carbon al hidrocarburilor parafinice prezente în alimentare.

Tabelul 2.1.10

Influența compoziției conform analizei INCA, asupra distribuției produselor, la piroliza unor benzine

Tipul de benzină	Kuweit (K)	Gasch Saran (GS)	Nigeria (N)	Rafinat (R)
Limite de fierbere, °C	66–130	66–130	66–130	–
Densitate d_{15}^{15}	0,722	0,736	0,748	0,752
Isoparafine, % vol.	31	27	20,3	57
Normal parafine, % vol.	42	28	18,4	27
Cicloparafine, % vol.	21	37	51,6	8
Aromatice, % vol.	6	8	9,7	8
CH_4+H_2	24,6	22,2	19,5	28,2
C_2H_4	31,2	26,7	23,1	29,4
C_3H_6	15,7	14,4	13,2	14,7
Fracțiune, C_4	8,8	8,9	8,8	7,4
Benzină C_5,193 °C	16,8	23,1	28,9	17,1
Combustibil greu	2,9	4,7	6,5	3,2

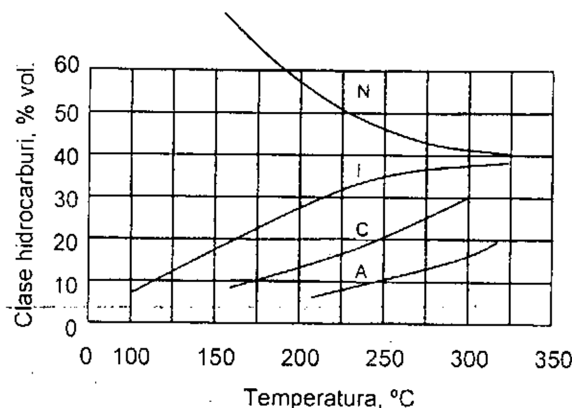


Fig 2.1.4. Caracterizarea benzinelor pe baza indicelui INCA:
N – conținutul în *n*-parafine în % vol.; *I* – conținutul în izoparafine, % vol.;
C – conținutul în cicloparafine, % vol.; *A*.– conținutul în aromatice, % vol.

Randamentele de etenă obținute din *n*-parafine rămân destul de ridicate, acestea situându-se în domeniul 45–50% pentru toate hidrocarburile C_4+. Randamentele de hidrogen, metan şi propenă scad treptat, pe măsură ce creşte numărul atomilor de carbon al hidrocarburilor saturate. S-a semnalat totodată că raportul propenei față de etenă descreşte semnificativ odată cu creşterea numărului atomilor de carbon din molecula hidrocarburii parafinice.

Izoparafinele conduc la randamente mai slabe în etenă decât normal parafinele corespunzătoare în timp ce randamentele de hidrogen, metan şi propenă sunt sensibil mai mari. De asemenea, raportul între propenă şi etenă tinde să crească pentru izoparafine în comparație cu normal parafinele corespunzătoare. Din această cauză izoparafinele sunt o materie primă preferabilă, atunci când se urmăreşte obținerea unei producții sporite de propenă şi un raport mai ridicat între propenă şi etenă.

Hidrocarburile naftenice sunt, în general, materie primă convenabilă pentru piroliză, conducând la randamente bune de etenă în zona severităților de cracare moderate.

În scopul stabilirii unor relații calitative între compoziția pe clase de hidrocarburi, severitatea de cracare şi randamentele de etenă au fost prelucrate de autori [2] datele publicate de unii cerectători privind piroliza unor fracțiuni lichide complexe, astfel:

- 10 tipuri de benzine, după datele publicate de Lurgi [8];
- 4 tipuri de benzine, (K,GS,N,R) după datele publicate de Gulf Reasearch şi prezentate în tabelul 2.1.11 [7].

Autorii [2] au constituit trei grupe principale de benzine A, B, şi C prezentate în tabelul 2.1.11 după conținutul de hidrocarburi *n*-parafinice (P), izoparafinice (I.P.) naftenice (N) şi aromatice (A), iar în cadrul fiecarei grupe, benzinele au fost ordonate după valoarea descrescătoare a conținutului în *n*–parafine, izoparafine şi respectiv naftene. Din această cauză unele benzine figurează în 2 sau 3 grupe de benzine analizate.

Tabelul 2.1.11

Compoziția benzinelor

Benzine	Densitate, kg/m³	Limite fierbere, °C	Conținut, H_2 %	Compoziția, % greutate				
				P.	I.P.	N.	A.	P.+I.P.
A. Benzine n-parafinice								
K	722	65,6-129,4	-	42	31	21	6	73
1	675	35-145	15,9	41	41	14	4	82
A	683	38-158	15,5	39,9	38,7	9,2	5,1	78,6
2	685	35-155	15,7	38	38	18	8	76
3	695	35-160	15,4	34	38	21	7	72
6	681	52-162	15,6	26	67	5	2	93
B. Benzine izoparafinice								
6	681	52-162	15,6	26	37	5	2	93
R	752	-	-	27	57	8	8	84
1	675	35-145	15,9	41	41	14	4	82
3	695	35-160	15,4	34	38	21	7	72
5	723	38-193	15,0	34	35	20	11	69
b	752	97-153	14	27,9	26,2	5,2	16,6	54,2
C. Benzine naftenice								
N	748	65,6-129,4	-	18,4	20,3	51,6	9,7	38,7
G.S.	736	65,6-129,4	-	28,	27	37	8	55
7	793	152-220	13,9		56	37	7	56
C	702	55-119	14,9	31,4	34,2	34,2	0,2	65,6
5	723	38-193	15,0	34	35	20	11	69
2	685	35-155	15,7	38	38	18	6	76
1	675	35-145	15,9	41	41	14	4	82

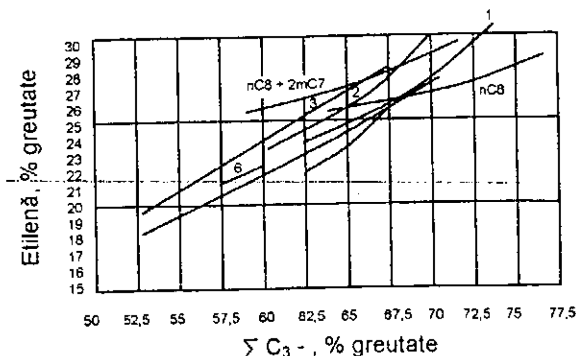


Fig. 2.1.5. Variația randamentului de etenă cu severitatea de cracacre, la piroliza benzinelor *n*-parafinice.

În graficele din figura 2.1.5, 2.1.6 şi 2.1.7 a fost reprezentată relaţia dintre *severitatea de cracare*, definită ca suma hidrocarburilor C_3 şi mai uşoare şi *radamentul de etenă* pentru fiecare grupă de benzine în parte, parafinice, izoparafinice şi respectiv naftenice. Scopul acestei reprezentări şi al calculelor ce urmează îl constituie găsirea unei relaţii între compoziţia chimică a fracţiunilor de benzină şi randamentul de etenă.

Din examinarea curbelor din figura 2.1.5, reprezentând grupa benzinelor ordonate după valoarea descrescătoare a conţinutului în parafine rezultă următoarele:

1) benzinele cu un conţinut ridicat de *n*-parafine pot fi prelucrate în zona unor valori ridicate ale severităţii de cracare şi anume: 52,5< S<67,5;

2) randamentele de etenă obţinute la aceste severităţi de cracare sunt relativ ridicate: $22,7<\eta<28,2$% greutate;

3) pe măsură ce severitatea de cracare creşte, creşte şi randamentul în etenă iar raportul propenă/etenă scade;

4) dacă în tabelul 2.1.11 succesiunea benzinelor, ordonate după valoarea crescătoare a conţinutului de parafine este: 6, 3, 2, a, 1, k în figura 2.1.5 ordinea este: a, 1, 2, 3 iar 6 face excepţie, fiind grupată în zona severităţilor de cracare mai mici şi a randamentelor de etenă mai scăzute;

5) la aceeaşi severitate de cracare randamentul de etenă scade pe măsură ce creşte conţinutul în hidrocarburi normal parafinice.

Deoarece această constatare este în contradicţie cu ipoteza potrivit căreia randamentul de etenă creşte pe măsură ce creşte conţinutul în normal parafine, s-a căutat un alt criteriu care să fie în concordanţă cu modul de aranjare al curbelor de randament în etenă, astfel au fost calculate raportate între diversele clase de hidrocarburi prezente, aşa cum se arată în tabelul 2.1.12.

Tabelul 2.1.12

Grupa benzinelor parafinice

Tipul de benzină	K	a	1	2	3	6
P	42	39,9	41	38	34	26
IP	31	38,7	41	38	38	67
P+1P	73	78,6	82	76	72	93
N	21	9,2	14	18	21	5
P/IP	1,35	1,03	1	1	0,78	0,38
P/IP+P	0,57	0,50	0,5	0,50	0,28	0,28
IP/IP+P	0,42	0,49	0,5	0,5	0,52	0,72
N/P	0,50	0,23	0,34	0,47	0,61	0,19
N/IP	0,67	0,23	0,34	0,47	0,55	0,07
N/IP+P	0,28	0,11	0,17	0,23	0,29	0,05

Din examinarea datelor de mai sus rezultă că raportul P/IP+P sau P/I.P. reprezintă un criteriu în concordanţă cu modul de aranjare al

curbelor, mai curând decât conţinutul în parafine propriu-zis. Aceasta este o dovadă şi o consecinţă a faptului că clasele de hidrocarburi se influenţează reciproc în procesul de piroliză.

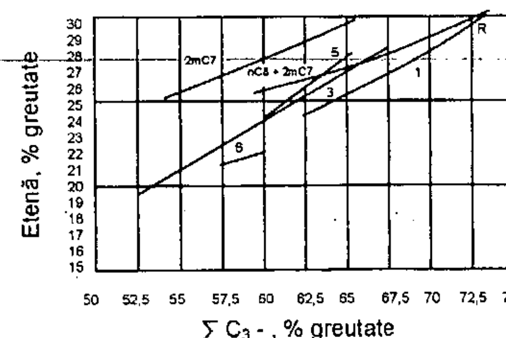


Fig. 2.1.6. Variaţia randamentului de etenă cu severitatea de cracare la piroliză benzinelor izoparafinice.

Din examinarea curbelor din figura 2.1.6, reprezentând grupa benzinelor ordonate după valoarea descrescătoare a conţinutului în izoparafine, rezultă următoarele:

1) Benzinele cu un conţinut relativ ridicat de izoparafine pot fi prelucrate în zona unor valori moderate ale severităţii de cracare şi anume: 62< S< 65.

2) Randamentele de etenă obţinute la aceste severităţi de cracare sunt întrucâtva mai scăzute situându-se în limitele $23 << \eta < 27$% greutate.

3) Succesiunea benzinelor ordonate după valoarea crescătoare a conţinutului de izoparafine din tabelul 2.1.12 este: 6, 5, 3, 1, R, 6 iar randamentul de etenă scade în ordinea: R, 1, 3, 5, b, 6.

4) La aceeaşi severitate de cracare se constată că randamentul de etenă scade pe măsură ce creşte conţinutul de izoparafine, ceea ce este în deplină concordanţă cu datele cinetice publicate: creşterea conţinutului de izoparafine conduce la producţii sporite de propenă, hidrogen şi metan şi la creşterea corespunzătoare a raportului propenă/etenă.

5) Cercetând şi alţi parametri sau rapoarte între clasele de hidrocarburi care să fie în concordanţă cu modul de organizare al curbelor din figura 2.1.6, s-au obţinut datele prezentate în tabelul 2.1.13.

Din examinarea cifrelor de mai sus se constată o concordanţă a sensului de variaţie între: conţinutul de izoparafine şi raportul dintre I.P/P+ I.P faţă de randamentul în etenă. Se constată că benzina 6 nu se încadrează în nici un criteriu, randamentele de etenă fiind localizate în zona unor severităţi de cracare foarte scăzute.

Tabelul 2.1.13

Grupa benzinelor izoparafinice

Tipul de benzină	R	1	3	5	b	6
P	27	41	34	34	27,9	26
IP	57	41	38	35	26,5	67
P+1P	84	82	72	69	54,2	93
N	8	14	21	20	5,2	5
P/IP	0,47	1	0,78	0,86	1,06	0,38
P/IP+P	0,32	0,5	0,47	0,44	0,51	0,28
IP/IP+P	0,57	0,5	0,52	0,50	0,48	0,72
N/P	0,29	0,34	0,61	0,58	0,18	0,19
N/IP	0,14	0,34	0,55	0,57	0,19	0,07
N/IP+P	0,09	0,17	0,29	0,28	0,09	0,05

Din examinarea curbelor din figura 2.1.7 reprezentând grupa benzinelor ordonate după valoarea descrescătoare a conținutului de naftene, rezultă următoarele:

1) Benzinele cu un conținut relativ ridicat de hidrocarburi naftenice pot fi prelucrate în zona unor valori medii ale severității de cracare și anume: 60,0< S< 65, 0.

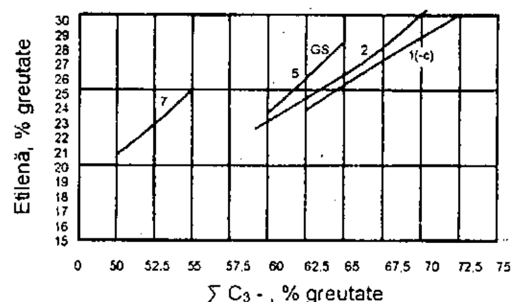


Fig. 2.1.7. Variația randamentului de etenă cu severitatea de cracare la piroliză benzinelor naftenice.

2) Randamentele de etenă obținute la aceste severități de cracare sunt mai scăzute, situându-se în limitele 23 – 26% greutate.

3) Cu excepția benzinei C, succesiunea celorlalte fracțiuni ordonate după valoarea descrescătoare a conținutului de naftene este în concordanță cu ordonarea curbelor din figura 2.1.7, şi anume: 1, 2, 5, G, 7, N.

4) La aceeaşi severitate de cracare se constată că randamentul de etenă scade pe măsură ce conținutul de naftene scade, ceea ce este în concordanță cu datele cinetice cunoscute.

5) Cercetând şi alți parametri sau rapoarte între clasele de hidrocarburi, care să fie în concordanță cu modul de organizare al curbelor din figura 2.1.7, s-au obținut datele prezentate în tabelul 2.1.14.

Tabelul 2.1.14

Grupa benzinelor naftenice

Tipul de benzină	C	1	2	5	GS	7	N
P	31,4	41	38	34	28	–	18,4
IP	34,2	41	38	35	27	–	20,3
P+1P	65,6	82	76	69	55	56	48,7
N	34,2	14	18	20	37	37	51,6
P/IP	0,91	1	1	0,85	1,03	–	0,90
P/IP+P	0,47	0,5	0,5	0,44	0,50	–	0,37
IP/IP+P	0,52	0,5	0,5	0,50	0,49	–	0,41
N/P	1,09	0,34	0,47	0,58	1,32	–	2,79
N/IP	1,0	0,34	0,47	0,57	1,37	–	2,54
N/IP+P	0,91	0,17	0,23	0,28	0,67	0,66	1,05

Se constată că în afară de conținutul de naftene, raportul N/I.P.+P reflectă destul de bine modul de organizare al curbelor din figura 2.1.7.

În continuare, se încearcă compararea influenței compoziției pe clase de hidrocarburi a benzinelor cu rezultatele obținute la piroliza hidrocarburilor pure individuale în instalația pilot de laborator [2, 3], ca şi cum ceilalți componenți prezenți nu ar modifica substanțial rezultatele sau ca şi cum două parafine cu M (greutate moleculară) diferite (aşa cum se găsesc în benzină) ar conduce la aceeaşi distribuție de produse, ca la piroliza lor în stare pură. Evident că e vorba de un criteriu convențional a cărei valabilitate practică nu poate fi dovedită decât prin compararea rezultatelor experimentale.

Am ales amestecul binar format din: n-octan+ 2-metilheptan.

Tabelul 2.1.15

Distribuția produselor la piroliza n-octanului

t, °C	C_1	C_2	C_2'	C_3	C_3'	(C_{3+})	nC_4	iC_4'	C_5'	C_6	C_7'	G.M.M.
550	10,4	12,4	25,4	1,6	14,1	63,9	0,4	9,4	11,8	10	4,6	45,8
575	10,7	12,7	26	1,6	14,5	65,6	0,4	9,6	10,8	9,5	4,2	44,9
600	12,1	13,1	26,9	1,6	15,0	68,7	0,4	8,9	9,1	9,1	4,0	43,6
625	13,3	13,4	27,4	1,7	15,3	71,1	0,4	8,1	8,7	8,2	3,7	42,4
650	16,0	14,1	29	1,8	16,1	77,0	0,4	6,7	6,7	5,7	3,3	39,1

În figura 2.1.5 au fost reprezentate cuplurile de valori $C'_2 = f(\Sigma C_{3-})$ rezultând C_8.

Tabelul 2.1.16

Distribuția produselor la piroliza 2 metilheptanului

t, °C	C_1	C_2	C_2'	C_3	C_3'	(C_{3+})	iC_4'	C_4'	C_5'	iC'_6	iC_6	G.MM.
550	6,7	4,8	25,2	4,5	13,3	54,5	19	4,1	5,5	9,0	7,6	48,4
600	8,3	5,5	28,0	3,5	15,3	60,6	20	2,8	5,6	5,8	5,6	45,1
650	11,2	7,7	31,2	4,2	15,3	69,6	21,5	1,5	1,5	2,8	2,4	40,0

În figura 2.1.6, au fost reprezentate cuplurile de valori $C'_2 = f(\Sigma C_{3-})$ rezultând curba 2-metil C_7.

S-a considerat în continuare un amestec 1:1 greutate de n-octan și 2-metilheptan. În acest caz distribuția produselor de reacție este prezentată în tabelul 2.1.17.

Tabelul 2.1.17

Distribuția produselor la piroliza amestecului n-octan + 2-metilheptan

t, °C	C_1	C_2	C_2'	C_3	C_3'	(C_{3+})
550	8,55	8,6	25,30	3,05	13,70	59,20
600	10,2	9,3	27,45	15,15	15,15	65,65
650	13,6	10,9	30,10	15,70	15,70	73,30

Cuplurile de valori $C'_2 = f(\Sigma C_{3-})$ au fost reprezentate atât în figura 2.1.7 cât și în figura 2.1.6 rezultând curbele 2 metil-C_7+nC_8. Aceste curbe sunt în concordanță cu criteriul P/I.P+P în domeniul severității de cracare ridicate: ΣC3- ≈ 73%.

Curbele care reprezintă valorile pentru hidrocarburile pure n-octan și i-octan se abat cel mai mult de la criteriile stabilite anterior.

O comportare cinetică caracteristică a hidrocarburilor pure la piroliza lor în amestec a fost pusă în evidență studiindu-se cinetica pirolizei amestecurilor în raporturi variabile de componenți puri și compararea parametrilor cinetici astfel determinați, cu aceia în stare pură.

Potrivit datelor publicate de G. Froment și colab. [9], la piroliza amestecurilor de etan+propan, etan + *n*-butan și propan + *n*-butan se constată o scădere importantă a constantei vitezei de dispariție a etanului în amestec față de piroliza acestuia în stare pură, în timp ce constanta vitezei de descompunere a propanului crește foarte ușor.

Efectele similare de interacțiune a componentelor prezente în amestecul de alimentare sunt semnalate și de alți cercetători Murata și colab. [33], Illes și colab. [10] și de Gh. Ivănuș în lucrarea de doctorat [3] studiind amestecuri de *n*-parafine, izoparafine și cicloparafine din domeniul de fierbere al benzinelor ușoare.

2.1.1.2. Termodinamica reacțiilor de piroliză

Analiza termodinamică a reacțiilor implicate în procesele de piroliză ale substanțelor organice servește pentru obținerea unor informații importante, cum sunt:

- efectele termice ale transformărilor moleculare ca atare sau ale ruperii unor legături intramoleculare;
- stabilitatea hidrocarburilor în raport cu condițiile exterioare de temperatură, presiune, timp de reacție etc.;
- echilibrul reacțiilor, singulare sau simultane, ale componenților participanți la reacțiile de piroliză.

- ***Surse de date termodinamice.*** În sistemul clasic, pentru calculul mărimilor termodinamice este necesar să se dispună de un număr restrâns de date termodinamice primare:

$$C^*_p,\ \Delta H^*_{f\,298},\ S^*_{298};$$

Pentru marea majoritate a componenților care intervin în reacțiile de piroliză, se dispune de date primare [2] ca atare sau de metode care să permită calculul acestora și, într-o anumită măsură astfel de date există și pentru radicalii liberi [2], prin intermediul cărora au loc cele mai multe din reacțiile proceselor de piroliză.

Metodele clasice existente pentru calculul mărimilor termodinamice specificate, se divid în două categorii:

Prima categorie conține informații primare referitoare la conținutul de energie (rotațională, vibrațională) al moleculelor care rezultă exact și relativ direct din date spectroscopice sau calorimetrice. Acestea permit, prin intermediul funcțiilor de partiție, aprecierea energiei interne a moleculelor, din care se poate calcula C^*_p, S^*_{298} și $\Delta H^*_{f\,298}$.

A doua categorie cuprinde metodele aproximative empirice ale contribuțiilor de legătură, bazate pe presupunerea că în molecule, fiecare legătură interatomică contribuie, aditiv, la mărimea termodinamică respectivă. Metodele empirice își au originea în studiul mecanic – statistic al parafinelor [2], care indică pentru o oarecare proprietate termodinamică „P" aproximația:

P = [contribuția grupurilor de structuri moleculare] + [corecții (dacă sunt necesare)] + [contribuții pentru simetria moleculelor]. (2.1.1)

Variația $C^*_p(T)$ este reprezentată uzual prin două modele:

- polinominal:

$$C^*_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \ldots \qquad (2.1.2)$$

- exponențial:

$$C^*_p = C + B_1 e^{-C_1/T^{n1}} - B_2 e^{-C_2/T^{n2}} \qquad (2.1.3)$$

Modelul polinominal este cel mai uzual, dar cel exponențial, derivat din considerații de termodinamică statistică, pare mai exat și permite unele extrapolări, ceea ce nu este cazul cu cel polinominal.

Folosind modelul exponențial, căldura specifică este dată de relația:

$$C^*_p = \sum_n \left(A + Bi\, e^{-C/T^n} - B_2\, e^{-C_2/T^{n2}}\right)_i \qquad (2.1.4)$$

Căldura standard de formare, entropia absolută şi energia liberă standard de formare a hidrocarburilor, la temperatura de referinţă 298 K se calculează cu relaţiile:

$$\Delta H^*_{f\,298} = \Sigma_i\,[\,\delta\,(H^*_{f\,298})]_i \qquad (2.1.5)$$

$$S^*_{298} = \Sigma_i\,[\,\delta\,(S^*_{298})]_i \qquad (2.1.6)$$

$$G^*_{f\,298} = \Sigma_i\,[\,\delta\,(\Delta G^*_{f\,298})]_i \qquad (2.1.7)$$

în care $\delta(...)_i$ este contribuţia unui grup molecular sau a unei corecţii la valoarea globală respectivă.

În tabelele 2.1.18 a ÷ 2.1.18 h (preluate din lucrarea *Piroliza Hdrocarburilor* [2]), sunt prezentate valorile coeficienţilor A, B_1, B_2, C_1, C_2, n_1, n_2 şi a mărimilor $\delta(...)_i$. Folosind aceste tabele, succesiunea calculului pentru determinarea simultană a lui $C^*_{p\ T}$, $\Delta H^*_{f\ T}$, S^*_T şi ΔG^*_{fT} este următoarea:

1) se scrie formula structurală a hidrocarburii;

2) se descompune această formulă în grupurile structurale corespunzătoare, cu ajutorul tabelelor 2.1.18 a şi 2.1.18 b; se calculează numărul contribuţiilor diferitelor grupuri moleculare;

3) dacă hidrocarburile aparţin unei serii ciclice, de 3...6 membri, se recurge la corecţiile din tabelul 2.1.18 c;

4) dacă hidrocarbura aparţine unei serii ciclice, aromatice sau parafinice şi prezintă ramificări se adaugă corecţia specifică ramificării respective, dată în tabelele 2.1.18 d, e şi g [2].

5) dacă hidrocarbura aparţine uneia din următoarele serii normale: *n*-parafine, *n*-alchilbenzeni, *n*-monolefine, *n*-acetilene, *n*-alchilciclopentani şi *n*-alchilciclohexani se adaugă o corecţie suplimentară pentru primele grupuri moleculare ($-CH_2$), indicată în tabelul 2.1.18 f [2].

6) însumarea valorii numerice pentru diferite grupuri moleculare componente şi a corecţiilor dă valorile globale ale mărimilor termodinamice specificate;

7) pentru calculul lui ΔS^*_{f298} se recurge la ecuaţia:

$$\Delta S^*_{f,298} = S^*_{298\,(HC)} - p\,S^*_{f\,298\,(C\,grafit)} - \left(\frac{q}{2}\right) S^*_{298\,(H_2)} \qquad (2.1.8)$$

în care p şi q sunt, respectiv numărul atomilor de carbon şi hidrogen în hidrocarbura C_pH_q, valorile necesare fiind date în tabelul 2.1.18 h [2]

8) calculul mărimilor termodinamice, la alte temperaturi decât cea de referinţă, se face prin intermediul următoarelor ecuaţii:

$$\Delta H^*_{f\,T} = \Delta H^*_{f\,298} + \int_{298}^{T} C^*_{p(HC)}dT - p\int_{298}^{T} C^*_{p\,(C\,grafit)}\,dT - \frac{q}{2}\int_{298}^{T} C^*_{p\,(H_2)}dT. \qquad (2.1.9)$$

Tabelul 2.1.18 a

Legături în hidrocarburi alifatice

$\delta(\Delta H^*_{f298})$, în cal·mol⁻¹; $\delta(S^*_{298})$, în cal·mol⁻¹K⁻¹; $\delta(\Delta G^*_{f298})$, în cal·mol⁻¹ $\delta(C^*_p)=A + B_1e^{-C_1/T^{n_1}} - B_2e^{-C_2/T^{n_2}}$, în cal·mol⁻¹K⁻¹

Nr. de identificare al legăturii	Legătura	$\delta(\Delta H^*_{f298})$ [cal/mol]	$\delta(S^*_{298})$ [cal/(mol·K)]	$\delta(\Delta G^*_{f298})$ [cal/mol]	*A* [cal/(mol·K)]	B_1 [cal/(mol·K)]	C_1	n_1	B_2 [cal/(mol·K)]	C_2	n_2
1	$-CH_3$	–10118	27,425	–3930	4,7366	20,4410	1 013,8229	1, 0489	0	0	0
2	$-CH_2-$	–4930	9,31	2000	3,0820	136,8702	788,7739	1,0380	120,3019	832,8313	1,0452
3	$-CH<$	–1796	–11,855	6 790	–0,6214	75,9952	601,8911	0,9953	61,3229	1013,8229	1,0139
4	$>C<$	802	–36,47	12 080	–2,4690	89,6797	733,9538	1, 0396	81,7638	1013,8229	1,0489
5	$=CH_2$	6248	26,225	8 141	3,4382	15,3919	527,1308	0, 9644	0	0	0
6	$-C=$	27340	7,8765	25 243	2,4980	24, 0973	1 133,5426	1, 0774	20,4410	1013,8229	1,0489
7	$=CH-$	27097	23,9985	25 000	1,6538	12,4458	21,3585	0, 5	0	0	0
8	$=C=$	33424	5,85	32 088	1,5307	36,4231	321,4962	0, 9048	30,7839	527,1308	0,9644
9	$^{H}>C=CH_2$	13165	33,31	18 005	1,6606	31, 4786	134,8699	0, 8030	0	0	0

10	$>C=CH_2$	16196	15,32	21 740	4,9218	62, 5821	652,9594	0, 9990	40,8819	1013,8229	1,0489
11	$>C=C<$	24562	−23,03	32 240	−0,0015	102,8316	511,5828	0, 9573	81,7638	1013,8229	1,0489
12	$>C=C<_H$	20184	−1,355	26 050	2,6362	78,5993	874,4157	1, 0464	61,3229	1013,8229	1,0489
13	$^H>C=C<^H$(cis)	18566	17,05	23 600	3,1836	62,2851	1 110,9532	1, 0843	40,8819	1013,8229	1,0489
14	$_H>C=C<^H$(trans)	17566	16,01	22 910	5,9189	60,2442	990,4639	1, 0590	40,8819	1013,8229	1,0489
15	$>C=C=CH_2$	51236	21,55	55 330	7, 5007	66, 6656	578,8631	0, 9870	40,3819	1013,8229	1,0489
16	$_H>C=C=CH_2$	48888	42,605	51 360	8,5582	49, 9143	700,3515		20,4410	1013,8229	1,0489
17	$_H>C=C=C<_H$	53336	22,75	57 080	8,0606	64,5906	949,4988		40,8819	1013,8229	1,0489

Tabelul 2.1.18 b

Legăturile în hidrocarburi aromatice

Nr.de identificare al grupului	Grupul	$\delta(\Delta H^\circ_{f298})$	$\delta(S^\circ_{298})$	$\delta(\Delta G^\circ_{f298})$	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
18	HC	3303, 3	10,7233	5164,8	1,4345	10,8720	1174,9378	1,1387	0	0	0
19	–C	5551,3	–4,6217	7333,8	1,3635	79,6089	1269,0479	1,1387	74,9247	986,1985	1,0928
20	C	4486,7	–2,54433	5648,7	2,3297	47,6491	1587,2948	1,1915	43,4881	1174,9378	1,1387

Tabelul 2.1.18 c

Corecție pentru formare de cicluri

Nr.de identificare	Ciclul	$\delta(\Delta H^\circ_{f298})$	$\delta(S^\circ_{298})$	$\delta(\Delta G^\circ_{f298})$	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
1	Ciclu de 3 membri	24,629	31,0353	15,380	–1,7223	30,1047	4304,6037	1,3222	32, 9162	1 237,7501	1,1173
2	Ciclu de 5 membri ciclo-pentan	6,190	23,45	–770	–5,5560	86,9988	1281,9257	1,1221	82, 7124	545,5184	0, 9912
3	Ciclu de 5 membri ciclo-pentenă	4,094	24,25	–3,120	–2,3485	70, 5966	1877,9329	1,1852	70, 5846	813,0059	1,0604
4	Ciclu de 6 membri ciclo-hexan	150	15,42	–4,410	–1,8728	95,6365	4371,2289	1,3210	99, 2549	545,5184	0, 9912
5	Ciclu de 6 membri ciclo-hexenă	–546	19,98	–6,480	–4,7552	91,0076	972,7163	1,1001	87, 0564	756,9254	1,0491

Tabelul 2.1.18 d

Corecţie pentru ramificări în cicloparafine

Nr.de identificare al corecţiei	Ramificare	$\delta(\Delta H^*_{f298})$	$\delta(S^*_{298})$	$\delta(\Delta G^*_{f298})$	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
Ramificări în cicluri de cinci atomi											
6	Ramificare singulara	-56	4,98	-1 540	2,6826	102,302	1 040,363	1,0906	104,224	1 062,1344	1,1013
7	Dublă ramificare 1,1	-622	3,35	-1 620	5,4945	115,182	1 362,334	1,1394	122,821	951,9636	1,0909
8	*1, cis-2*	1 468	4,99	-20	5,1851	116,713	1 170,749	1,1148	122,2821	951,9636	1,0909
9	*1, trans-2*	-242	5,15	-1 780	5,0336	117,2347	1 084,4398	1,1022	122,2821	951,9636	1,0909
10	*1, cis-3*	-42	5,15	-1 580	5,0336	117,2347	1 084,4398	1,1022	122,2821	951,9636	1,0909
11	*1, trans-3*	498	5,15	-1 040	5,0336	117,2347	1 084,4398	1,1022	122,2821	951,9636	1,0909
Ramificări în cicluri de şase atomi											
12	Ramificare singulară	-576	4,52	-1 930	1,5560	112,8656	2 470,4850	1,2344	113,1267	3 061,5552	1,2706
13	Dublă ramificare 1-1	138	3,44	-890	4,5367	124,6332	3 819,4942	1,3044	130,5289	2 405,6012	1,2375
14	*cis-1,2*	2,248	5,71	540	3,6537	126,7920	2 640,9182	1,2462	130,5289	2 405,6012	1,2375
15	*trans-1,2*	378	4,85	-1 070	2,9896	128,1617	2 189,0807	1,2193	130,5289	2 405,6012	1,2375
16	*cis-1,3*$^{-d}$	-762	4,74	-2 180	4,7228	125,9625	3 032,2880	1,2661	130,5289	2 405,6012	1,2375
17	*trans-1,3*$^{-c}$	1,198	6,12	-630	3,8571	127,3311	2 403,6929	1,2294	130,5289	2 405,6012	1, 2375
18	*cis-1,4*	1, 178	4,74	-240	3,8571	127,3311	2 403,6929	1,2294	130,5289	2 405,6012	1, 2375
19	*trans-1,4*	-722	3,39	-1 730	3,4805	126,8064	2 616,9819	1,2473	130,5289	2 405,6012	1, 2375

Tabelul 2.1.18 e

Corecţie pentru ramificări în aromatice

Nr.de identificare al corecţiei	Ramificare	$\delta(\Delta H^*_{f298})$	$\delta(S^*_{298})$	$\delta(\Delta G^*_{f298})$	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
20	Dublă ramificare poziţia 1, 2	460	-4,19	1,710	2,2108	93,1940	1 137,6065	1,1076	93,8766	1 381,8801	1,1442
21	Poziţia 1, 3	40	-3,01	938	0,4109	94,1667	1 266,8220	1,1287	93,8766	1 381,8801	1,1442
22	*Poziţia1, 4*	210	-4,27	1,485	1,0741	93,3095	1 414,2979	1,1428	93,8766	1381,8801	1,1442
23	*Triplă ramificare poziţia 1, 2, 3*	1,500	-,7,08	3,613	3,2258	106,7469	1 416,3668	1,1311	108,0631	1 496,1894	1,1513
24	*Poziţia 1, 2, 4*	460	-5,85	2,206	3,7823	105,6478	1 513,4331	1,1414	108,0631	1,496,1894	1,1513
25	*Poziţia 1, 3, 5*	-50	-8,43	2,466	1,4321	107,5030	1 482,6086	1,1443	108,0631	1,496,1894	1,1513

Tabelul 2.1.18 f

Corecție pentru primii ($-CH_2$) în serii normale

Nr. de identificare al corecției	Ramificare	$\delta(\Delta H_{f298})$	$\delta(S_{298})$	$\delta(\Delta G_{f298})$	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
Pentru primii trei ($-CH_2$) în n-parafine											
26	primul ($-CH_2$)	346	0,35	246	-1,6075	59,4196	653, 8562	0,9992	57,8390	779,2506	1,0174
27	primul şi al doilea (–CH2)	-54	0,65	-240	-0,5942	74,1066	745, 5631	1,0220	74,5838	694,6245	1,0053
28	primul şi al treilea (–CH2)	26	0,62	-140	-0,3156	89,9889	750, 0491	1,0256	91,2438	652,7659	0,9996
Pentru primii trei ($-CH_2$) în n-alchilbenzeni											
29	primul (–CH2)	100	0,42	-20	-0,6231	96,7804	972, 3475	1,0980	95,8682	1 115,4125	1,1162
30	primul şi al doilea (–CH2)	-220	0,72	-423	0,9122	110,6626	1 065, 8703	1,1084	112,1937	1 014,5118	1,099
31	primul şi al doilea şi al treilea (–CH2)	-460	0,69	-648	1,1845	126,5265	1 024,6444	1,1005	128,5645	943, 4540	1,08770
Pentru primii doi ($-CH_2$) în monolefine											
32	primul (–CH2)	1 853	2,995	1 015	1,8693	64,0369	616, 9205	0,9973	68,6181	313, 8732	0,8983
33	primul şi al doilea (–CH2)	1 813	3,295	885	3,0142	78,5361	721, 9341	1,0225	84,9976	352, 8265	0,9180
Pentru primii doi (–CH2) în *n*-acetilene											
34	primul (–CH2)	91	0, 90	-13	-1,9514	54,0869	333,3507	0,9005	49,9997	504,9147	0,9628
35	primul si al doilea (–CH2)	41	0, 90	-153	-0,2389	66,9791	533,4160	0,9750	66,5609	510,4336	0,9686
Pentru primul (–CH2) exterior ciclului, în *n*-alchilciclopentani											
36	primul (–CH2)	60	-0, 13	110	-7,2831	140,4183	312,1951	0,9010	119,3679	956,9970	1,077
Pentru primul (–CH2) exterior ciclului, în *n*-alchiliciclohexani											
37	primul (–CH2)	870	0,07	860	0, 1936	128,1843	2 165,9117	1,2143	128,8507	2 097,6983	1,2081
38	primul si al doilea (–CH2)	650	-0, 41	790	-0,5250	147,1091	1 465,2225	1,1521	144,9198	1 839,8190	1,1870

Tabelul 2.1.18 g

Corecții pentru ramificare în catene parafinice

Nr.de identificare al corecție i	Ramificare	$\delta(\Delta U^*_{f298})$	$\delta(S^*_{298})$	$\delta(G^*_{f298})$	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
39	Catena laterală cu 2 sau mai multi atomi de C	1,600	-0, 05	1,570	0	0	0	0	0	0	0
40	3 grupe adiacente CH	-2 976	7, 01	4, 660	0	0	0	0	0	0	0
41	Grupe adiacente –CH–C–	2,624	2, 8	1, 800	0	0	0	0	0	0	0

Tabelul 2.1.18 h

Elemente

Elemente nr.	Element:	δ(ΔU*f298)	δ(S*298)	δ(G*f298)	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
1	C (Carbon grafit)	0	1,3609	0	0,6844	6,1271	2 207,0767	1,2810	0	0	0
2	H_2 (gaz)	0	31,211	0	6, 8963	4,8049	2 036,5859	0,9630	0	0	0

$$S^*_T = S^*_{298} + \int_{298}^{T} \frac{C^*_{p(HC)}dT}{T}; \qquad (2.1.10)$$

$$\Delta S^*_{f,T} = S^*_{f,298} + \int_{298}^{T} \frac{C^*_{p(HC)}dT}{T} - p \int_{298}^{T} \frac{C^*_{p(grafit)}dT}{T} - \frac{q}{2} \int_{298}^{T} \frac{C^*_{p(H_2)}dT}{T} \qquad (2.1.11)$$

$$\Delta G^*_{fT} = H^*_{fT} - T\,\Delta S^*_{fT} \qquad (2.1.12)$$

utilizând valorile $\Delta H^*_{f\,298}$, S^*_{298} și ΔS^*_{f298} calculate la punctele 6) și 7). În lucrarea *Piroliza hidrocarburilor* se dă ca exemplu, calculul C^*_p, ΔH^*_f, S^* și ΔG^*_f a *n*-heptanului la 500K (v. Tabelul 2.9 din lucrarea [2]).

Este important de notat că în unele cazuri, coeficienții care intervin în calculul lui C sunt la rândul lor funcții cu dependență slabă de temperatură, ceea ce impune utilizarea unor tabele suplimentare, indicate în referința citată.

• ***Calculul efectelor termice ale reacțiilor de piroliză.*** În condițiile practice în care se desfășoară procesele de piroliză ale hidrocarburilor, reacțiile principale de cracare sunt însoțite de reacții secundare a căror complexitate nu poate fi exprimată printr-un număr rezonabil de ecuații chimice [11]. Aproximarea numărului de reacții secundare sau luarea în considerare numai a reacțiilor principale poate conduce la erori în calculul efectelor termice ale reacțiilor de cracare ale hidrocarburilor la presiune scăzută [11].

Deoarece efectul termic depinde numai de starea inițială și finală a sistemului, calculele se pot efectua luând în considerare numai compoziția de la intrare și ieșire din sistem.

În procesele de piroliză interesează evaluarea efectelor termice ale reacțiilor participante. Pentru calculul acestora este necesar să se dispună de entalpia standard de formare din elemente a reactanților și produșilor reacțiilor respective. Cu excepția H_2O și și CO_2 pentru care căldura de formare se poate determina măsurând caldura de sinteză directă, din elemente, pentru celelalte substanțe care intervin în procesul de piroliză, căldurile de formare din elemente se determină din căldurile de combustie, măsurate calorimetric, ale tuturor participanților la reacție. Alternativ, în lipsa datelor experimentale, se poate recurge la metodele menționate în paragraful 2. Când se dispune de căldurile de combustie, efectul termic al reacției poate fi calculat recurgând la legea lui HESS.

Dispunând de dependența $C^*_p(T)$, efectele temice ale reacțiilor se pot calcula direct din relațiile:

$$\frac{d(\Delta H_0)}{dT} = \Delta C^*_p \qquad (2.1.13)$$

$$\int_{H_0}^{H} d(\Delta H^3) = \int_0^H \left(\Delta C_p^*\right) dT \qquad (2.1.14)$$

În aceste relații:

$$\Delta C^*_{p} = (\Sigma C^*_p)_{produsi} - (\Sigma C^*_p)_{reactanti} \qquad (2.1.15)$$

Când pentru $C^*p(T)$ se recurge la forma polinominală (2.1.2) integrarea ecuației (2.1.14) conduce la:

$$\Delta H = \Delta H^0 + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 \qquad (2.1.16)$$

în care:

$$\Delta a = \sum \nu_i a;\ \Delta b = \sum \nu_i b;\ \Delta c = \sum \nu_i c \qquad (2.1.17)$$

ν_i fiind coeficienții stochiometrici ai ecuației chimice considerate; coeficienții reactanților se iau negativi iar ai produșilor pozitivi.

Pentru calculul constantei de integrare ΔH este necesar ca ΔH_0^* să fie cunoscut cel puțin la o temperatură, după care relația (2.1.16) poate fi utilizată pentru calculul lui ΔH la oricare altă temperatură. Dacă pentru C^*_p (T) se ia forma exponențială (2.1.3), integrarea în (2.1.14) se poate face numeric, expresia (2.1.16) urmând să fie, evident diferită.

Efectele termice ale câtorva reacții care apar în procesele de piroliză sunt date în tabelul 2.1.19.

Tabelul 2.1.9

Efectele termice [cal/mol] ale câtorva reacții care apar în procesele de piroliză [12]

Reacția	ΔH_{298}	Δa	$10^3\ \Delta b$	$10^6\ \Delta c^*$
$C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	34764	7,530	-9,8	2,804
$C_2H_6 \rightarrow CH_4 + 1/2C_2H_4$	8600	2,549	-5,857	2,386
$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	43714	11,448	-16,179	5,318
$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	31724	7,790	-12,279	4,274
$C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	19430	3,801	-10,55	4,507
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	33145	2,011	1,853	0,212
$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	51676	8,61	-6,04	0,432

* Cp după modelul polinomial

• **Stabilitatea termodinamică a hidrocarburilor.** Stabilitatea termodinamică a hidrocarburilor implică analiza energiei legăturilor intramoleculare și a echilibrului formării din carbon și hidrogen.

Energiile de disociere homolitică, în faza de gaz, a legăturilor C-H și C-C prezintă unele variații de la individ la individ, așa cum reiese și din următoarele date (kcal/mol):

	C-H		C-C
CH_3-H	101		–
CH_3-CH_2-H	98	CH_3-CH_2	83
CH_3-CH_2-CH_2-H	95	CH_3-C_2H_5	82

S-ar putea deduce de aici că inițierea reacțiilor de piroliză se face la legătura C-H sau, mai exact, că probabilitatea inițierii la legătura C-H este mai mare decât cea a inițierii la legătura C-C.

Echilibrul formării se poate analiza prin recurgerea la mărimea variației energiei libere sau a constantei de echilibru a reacției respective.

O reacție este termodinamic probabilă dacă ΔG^o este negativ sau dacă k<1, caz în care sistemul evoluează în sensul reacției considerate. De remarcat faptul, că în cazul care $\Delta G^o>0$ reacție nu este imposibilă, dar probabilitatea este redusă.

Tinând seama de reacția:

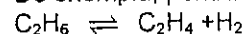
$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\,\Delta S^o$$

reacțiile pot fi clasificate și după semnul termenilor ΔH^o, ΔS^o:

ΔH^o	ΔS^o	Caracteristicile reacției;
–	+	exotermă, probabilitate mare;
–	–	exotermă, la echilibru;
+	+	endotermă la echilibru;
+	–	endotermă, improbabilă.

Când reacția considerată este cea a formării din elemente iar variația energiei libere standard este negativă, formarea compusului respectiv este probabilă; în condițiile de referință respective, compusul este mai stabil decât elementele care-l formează.

De exemplu, pentru reacția:

C_2H_6  $C_2H_4 + H_2$

$\Delta H^o_{800\,C} = +35\ 000$ cal/mol

$\Delta G^o_{C2H6} = -24588 + 50{,}93\ T$

$\Delta G^o_{C2H4} = +9451 + 18{,}89{,}T$

$\Delta G^o = 34039 - 32{,}04T$

T = 1060 K; $\Delta G^o = 0$; K=1

Deci, începând de la această temperatură, reacția de dehidrogenare a etanului devine termodinamic probabilă.

În figura 2.1.8 este reprezentată variația de energie liberă de formare a unor hidrocarburi în funcție de temperatură, folosind exprimarea [13]:

$$\frac{\Delta G^0}{n} = f(T) \qquad (2.1.18)$$

în cazul în care n este numărul atomilor de C în molecula respectivă.

În general, pentru reacțiile de dehidrogenare de forma



$$a\,C_\alpha H_\beta \Leftrightarrow bC_\gamma H_\delta + cH_2$$
$$a\alpha = b\gamma,\ a\beta = b\delta + 2c$$

se spune că hidrocarbura $C_\gamma H_\delta$ (presupusă în stare gazoasă) este termodinamic mai stabilă decât hidrocarbura $C_\alpha H_\beta$ (de asemenea în stare gazoasă) dacă ΔG^o al reacției respective este negativ.

Din diagramă se poate aprecia stabilitatea relativă a hidrocarburilor, în raport cu elementele din care sunt formate. Se observă astfel că sub o anumită temperatură, parafinele sunt termodinamic stabile (ΔG^o<0) în raport cu elementele care le formează. De aceea, hidrocarburile naturale nesaturate nu conțin nesaturate ușoare (olefine, diolefine). Curbele *n*-parafinelor sunt paralele între ele și tind, cu creșterea numărului de atomi de C, spre o limită. La temperaturi mai înalte, compușii nesaturați devin mai stabili decât cei saturați, ceea ce indică domeniul de temperatură favorabil reacției de piroliză. Stabilitatea termodinamică a tuturor hidrocarburilor, cu excepția acetilenei, descrește odată cu ridicarea temperaturii.

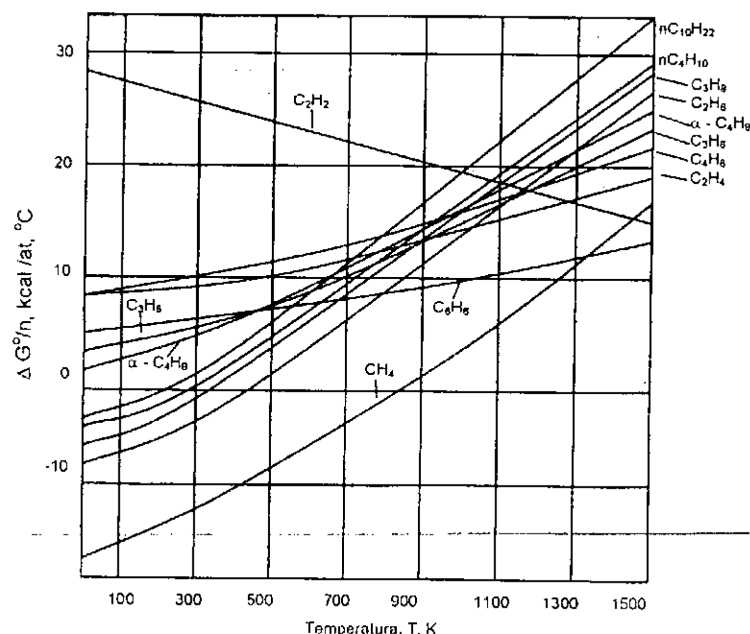


Fig. 2.1.8. Diagrama Francis pentru hidrocarburi [13].

Semnificația rezultată din considerarea stabilității relative a hidrocarburilor este ilustrată și prin următorul exemplu [14]:

Se consideră reacțiile:



$$C_2H_6 \Leftrightarrow 2C+3H_2;\ C_2H_4 \Leftrightarrow 2C+H_2;\ C_2H_2 \Leftrightarrow 2C+H_2$$

care reprezintă descompunerea în (sau formarea din) elemente a unor reactanți și produși apărând succesiv la piroliza etanului. Calculând separat, pentru fiecare reacție, funcția log K (T) se obține reprezentarea din figura 2.1.9. Se constată că descompunerea etanului în elemente devine probabilă la temperaturi peste 200 °C, desigur cu o viteză extrem de mică, corespunzătoare acestei temperaturi coborâte (a nu se confunda cu reacția $C_2H_6 \Leftrightarrow C_2H_4+H_2$, care după cum s-a arătat devine probabilă la temperaturi apropiate de 800 °C). În raport cu celelalte substanțe, etanul este mai stabil până la 792 °C, iar etena între 792 și 1117 °C; Peste această temperatură substanța cea mai stabilă este acetilena. În consecință, la piroliza etanului la etenă, pentru a reduce probabilitatea impurificării cu cantități mai însemnate de acetilenă trebuie operat între 792 °C....1117 °C Intervalul de operare industrial, efectiv cuprins între 800–850 °C, este situat în interiorul triunghiului format de cele trei curbe.

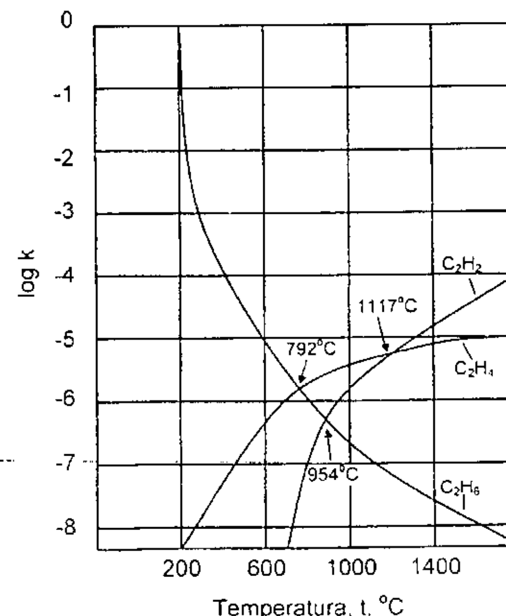
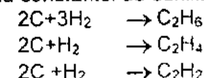
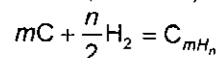


Fig. 2.1.9. Variația constantei de echilibru pentru sistemul



$2C+3H_2 \rightarrow C_2H_6$
$2C+H_2 \rightarrow C_2H_4$
$2C+H_2 \rightarrow C_2H_2$

Extinzând astfel de considerații la reacția de formă generală:



$$mC + \frac{n}{2}H_2 = C_{mH_n}$$

s-a construit reprezentarea din figura 2.1.10, din care se deduce intervalul de temperatură apt pentru operare industrială la piroliza n-parafinelor C_2.....C_5 la olefina corespunzătoare. Alegând drept reper extremitatea stângă a triunghiului respectiv, se constată o derivă a temperaturii favorabile de dehidrogenare, care scade în succesiunea C_2.....C_5.

Este de observat că astfel de considerații și concluzii sunt limitate la reacții singulare (descompunere în elemente, dehidrogenere etc.); acestea sunt considerate izolat și nu în interdependența lor; se neglijează efectul altor reacții secundare la care pot participa olefinele sau acetilenele formate. Concluziile rezultate au mai mult un caracter didactic, după cum reiese și din următoarea observație. În multe manuale se indică temperatura de 792 °C drept cea de la care descompunerea etanului devine probabilă (după cum s-a arătat și în exemplul anterior). Dar se știe că în reactoarele industriale la această temperatură, conversia etanului este apreciabilă; nepotrivirea este tocmai rezultatul considerării reacției singulare, când în fapt ar trebui apreciat echilibrul complex al tuturor reacțiilor prezente, inclusiv acțiunile de accelerare și frânare ale unor componenți din amestecul de reacție.

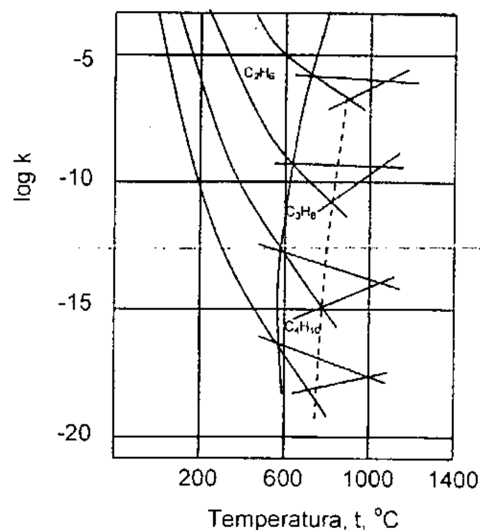
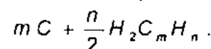


Fig. 2.1.10. Constanta de echilibru pentru reacția de formare a unor hidrocarburi ușoare



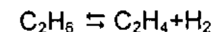
$$mC + \frac{n}{2}H_2C_mH_n.$$

• ***Caracterizarea și semnificația „apropierii de echilibru".*** Conceptul „apropierii de echilibru" reprezintă o etapă istorică în studiul pirolizei hidrocarburilor, cuprinsă intre anii 1950–1960. În această perioadă, piroliza a devenit un mare proces industrial care, în funcție de condițiile locale, apela la diferite materii prime. În lipsa simulării cinetice, care a devenit efectivă numai după introducerea calculatoarelor numerice, s-a recurs la diferite posibilitati de a prezice și corela distribuția produșilor de reacție în funcție de temperatură, presiune și durata de staționare. O astfel de posibilitate constă în utilizarea conceptului de „apropiere de echilibru" care „măsoară" cât de departe este o reacție de echilibru și în consecință viteza actuală a transformării.

Apropierea de echilibru este dată de raportul K/f,in care K este constanta de echilibru calculată din date termodinamice fundamentale,iar f este expresia similară în care însă concentrațiile componenților sunt cele reale,experimentale,la un anumit moment sau intr-un anumit punct al reactorului. Din însăși definiție se constată că nu se pot studia apropieri de echilibru decât pentru reacțiile singulare, iar pentru ansamblul reacțiilor pirolizei nu se pot face decât aprecieri calitative,reunind diferite secțiuni ale suprafețelor K_i (P,T,c_0), i indicând reacția i.

Astăzi, conceptul este de utilitate redusă; totuși,uneori se ia drept test apropierea de echilibru a unei reacții considerată principală (și apreciată drept reversibilă) pentru a verifica dacă în reactor reacția respectivă decurge încă cu viteză suficientă, deci dacă este încă destul de departe de echilibru [17].

Reprezentarea raportului f/K în funcție de timp, pentru mai multe materii prime și temperaturi, este dată în figura 2.1.11. Reacția considerată principală (pentru care s-a calculat raportul K/f) este:



$$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$$

formând sistemul etan-etenă-hidrogen; la durate de staționare t › 3,5 s raportul K_1/f_1 devine invariabil, deci se poate spune că echilibrul a fost atins.

Extinzând astfel de observații si pentru reacția



$$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$$

s-au calculat rezultatele din tabelul 2.1.20 a, din care rezultă că la temperaturi joase formarea etenei din etan decurge mai repede decât descompunerea etenei în acetilenă. Apropierea de echilibru a celor două reacții devine comparabilă, însă, cu creșterea temperaturii, când sunt de așteptat concentrații mari de acetilenă în gazele de piroliză.

S-a observat de asemenea, că la atingerea echilibrului parțial etan-etenă-hidrogen, depunerea cocsului este excesivă, de aceea, în operarea industrială se recomandă ca gradul de apropiere de echilibru, în orice punct al reactorului să nu depășească 0,65.

Tabelul 2.1.20 a

Valori f şi K pentru reacţiile

$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4+H_2$ K_1/f_1

$C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_2+H_2$ K_2/f_2

T, °C	t	f_1	K_1	K_1/f_1	f_2	K_2	K_2/f_2
900	0,048	2,06	3,98	1,93	0,03	0,071	23,6
975	0,013	0,82	10,0	12,2	0.011	0,224	20,0
1032	0,008	4,12	17,8	4,33	0,058	0,447	7,7
1400	0,00088	0,547	251	437	0,020	15,9	795

În tabelul 2.1.20 b se dau unele rezultate obţinute la piroliza industrială a etanului. De reţinut, din tabel scăderea randamentului în etenă cu creşterea apropierii de echilibru şi creşterea concentraţiei produşilor C_4+, eventual precursori de cocs, ceea ce a dus la alegerea valorii 0,65 ca limită acceptabilă.

Nu există decât o slabă justificare teoretică a acestei valori, ea fiind derivată din experienţa industrială. O cunoaştere extinsă şi exactă a cineticii pirolizei înlocuieşte astfel de aprecieri cu indicaţii riguroase.

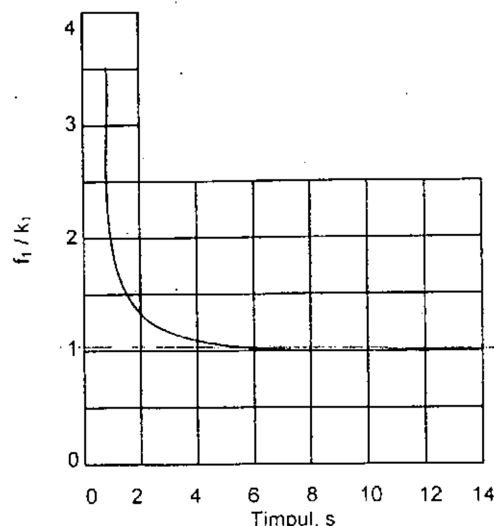


Fig. 2.1.11. Efectul duratei reacţiei asupra apropierii sistemului etenă-hidrogen-etan, de echilibru.

Tabelul 2.1.20 b

Apropierea de echilibru în reactoare industriale de piroliză a etanului[16]

1. *Alimentare*, % mol		I	II	III	IV	V
C_2H_4		1,5	1,1	2,3	2,0	1,8
C_2H_6		96,8	96,4	96,0	96,2	96,4
C_3H_6		1,4	1,7	1,2	1,2	1,4
C_3H_8		0,3	0,8	0,5	0,6	0,4
H_2O, mol 100 mol.h.c.		30,0	45,0	65,3	74,8	94,0
2. *Efluent*						
Presiune, kg/cm		1,837				1,905
Temperatură, C		810	817,5	825	827	830
H_2% mol		29,8	32,5	34,6	35,8	36,9
CH_4 % mol		5,8	6,9	8,2	9,2	10,9
C_2H_2	% mol	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
C_2H_4	% mol	30,1	31,8	33,2	34,1	33,8
C_2H_6	% mol	32,8	27,1	21,6	19,1	16,6
C_3H_6	% mol	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7
C_3H_8	% mol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
C_4^+	% mol	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7
>C_5	% greutate din alimentare	1,9	3,0	3,8	4,9	5,9
Expansiune		1,455	1,509	1,564	1,588	1,622
Conversie		50,9	58,0	65,2	68,8	72,8
Randament C_2H_4		79,6	77,9	75,0	72,5	69,8
Apropiere de echilibru, K/f		0,49	0,57	0,68	0,74	0,78

• **O soluţie mai exactă a echilibrului reacţiei de piroliză.** Dacă se ţine seama că piroliza hidrocarburilor reprezintă în fapt un sistem complex de reacţii consecutive şi paralele, care se desfăşoară după mecanisme moleculare sau radicalice, atunci pentru calcularea echilibrului unui astfel de sistem trebuie să se recurgă la metode specifice şi riguroase. În acest sens, două metode se pot lua în considerare: una denumită a constantelor de echilibru, cealaltă - de minimizare a funcţiei de energie liberă a sistemului.

În principiu, prima metodă constă în: formularea unor reacţii posibile presupuse reversibile prin care se poate ajunge la produşii pirolizei; calcularea valorii numerice a constantei de echilibru a fiecărei reacţii; exprimarea ecuaţiei de echilibru a fiecărei reacţii, de preferinţă în funcţie de conversie, termenii K_P fiind înlocuiţi prin valorile lor numerice, calculate anterior; rezolvarea sistemului de ecuaţii format, adesea nelineară, prin metode numerice. Caracteristica metodei rezidă în necesitatea formulării unor reacţii posibile. Această dificultate a obligativităţii reprezentării formale a sistemului de reacţii poate fi ocolită cu cea de a doua metodă – de

minimizare a funcţiei de energie liberă. În această metodă este necesar să se cunoască numai speciile moleculare sau atomice, iniţial participante la piroliză, precum şi o listă a celor posibile să apară ca urmare a cracării; reacţiile, prin care se trece de la compoziţia iniţială la cea finală, de echilibru, nu trebuie cunoscute.

Energia liberă a unui amestec de n specii chimice conţinând x_i mol din specia i este:

$$F(X) = \sum_{i=1}^{n} f_i \qquad (2.1.19)$$

în care: $X=[x_1, x_2, \ldots, x_n]$ reprezintă vectorul numărului de moli ai constituenţilor;

$f_i = x_i c_i + \ln(x_i / \bar{x})$;

$c_i = (F°/RT_i) + \ln P$;

P - presiunea totală, în atm;

$\bar{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i$.

Determinarea compoziţiei de echilibru este echivalentă cu obţinerea valorii elementelor vectorului X care minimizează expresia (2.1.19) şi satisfac condiţia de conservare a masei

$$\sum_{i=1}^{n} a_{ij} x_i = b_j. \qquad (j= 1, 2, \ldots, m) \qquad (2.1.20)$$

unde: m este numărul speciei atomice

a_i – numărul de atomi ai elementului j în specia moleculară i

b – masa atomică totală, iniţial prezentă în amestec, a elementului j

O descriere detaliată a procedeului de minimizare a funcţiei de energie liberă (2.1.20) pentru un sistem de reacţii este dată în [16].

Pentru a desprinde predicţiile care pot fi date de metoda minimizării funcţiei de energie liberă, în cazul pirolizei hidrocarburilor, s-a evaluat compoziţia de echilibru care ar rezulta la piroliza materiilor prime specificate în tabelul 2.1.21. Componenţii consideraţi ca participanţi la piroliză, apar în tabelul 2.1.22 împreună cu dependenţa de temperatură a funcţiei de energie liberă.

Studiul relevă următoarele aspecte [17].

Dacă în compoziţia de echilibru se admit toţi componenţii indicaţi în tabelul 2.1.22, echilibrul este deplasat aproape total spre H_2 si C, cu o mică cantitate de CH_4; aceasta este un rezultat normal, corespunzător transformărilor naturale ale lumii vegetale în depozite fosile de cărbune. Conţinutul în carbon al acestora creşte odata cu vârsta geologică.

Când în lista componenţilor ipotetici se elimină diolefinele, aromaticele, apa şi carbonul, compoziţia de echilibru este asemanatoare celei obţinute în

instalaţiile de piroliză; de fapt, prin eliminarea componenţilor, menţionaţi s-au separat echilibrele „rapide" de cele „lente".

Tabelul 2.1.21

Denumire	Densitate kg/m³	Interval de distilare, °C	% masă H_2	Compoziţie, % greutate n-Parafine	i-Parafine	Naftene	Aromate	Formula bruta
Benzină	761	142–191	14,6	60		23	17	$C_6H_{11,83}$
Benzină	723	38–193	15,0	34	35	20	11	$C_6H_{12,71}$
Benzină	675	35–145	15,9	42	41	13	4	$C_6H_{13,61}$
Amestec $C_2 + C_3$	–	–	16,75	C_2H_6; C_3H_8; 1:2 mol				$C_6H_{16,50}$*

*adus la indice de carbon, comun, prin multiplicare

Tabelul 2.1.22

Nr. crt.	Denumirea substanţei	Funcţia de energie liberă (temperaturi, în K) 873	893	913	950	1 000	1 100
1	Metan	0,74	1,01	1,27	1,74	2,23	3,31
2	Etan	11,32	11,65	11,96	12,51	13,20	14,36
3	Propan	20,78	21,18	21,56	22,23	23,07	24,49
4	n-Butan	29,81	30,28	30,75	31,56	32,58	34,28
5	Etenă	14,89	14,79	14,69	14,51	14,27	13,85
6	Propenă	21,95	21,94	21,94	21,94	21,93	21,94
7	1-Butenă	31,47	31,54	31,60	31,71	31,85	32,09
8	cis-2-Butenă	31,42	31,54	31,65	31,84	32,15	32,38
9	trans-2-Butenă	31,01	31,12	31,22	31,41	31,65	32,05
10	Acetilenă	24,50	23,81	23,14	21,97	20,51	18,06
11	Me-acetilenă	30,37	29,83	29,30	28,39	27,25	25,34
12	2-Butină	38,00	37,61	37,23	36,56	35,73	34,34
13	1,3-Butadienă	33,20	32,91	32,62	32,11	31,49	30,45

Tabelul 2.1.22 (continuare)

14	Benzen	32,58	32,38	32,19	31,86	31,45	30,77
15	Apă	-27,67	-26,91	-26,17	-24,87	-23,25	-20,52
16	Hidrogen	0	0	0	0	0	0
17	Carbon	0	0	0	0	0	0

În figura 2.1.12, s-a reprezentat compoziția de echilibru a pirolizei unei benzine în funcție de temperatură și presiune. Se constată că la temperaturi curente de piroliză (1050.......1100K) conținutul de acetilenă devine important: cum acetilenele sunt probabil și precursori ai cocsului, reiese clar că este necesar ca instalațiile de piroliză să fie operate suficient de departe de echilibru, ceea ce confirmă discuția anterioară.

• **Concluzii.** Utilitatea informațiilor termodinamice pentru studiul și conducerea industrială a pirolizei hidrocarburilor este certă sub aspectul energetic al reacțiilor, dar restrânsă din punct de vedere al conversiei realizabile în componenții valoroși. „Apropierea de echilibru", noțiunea cu oarecare răsunet în literatura de piroliză, apare ca o reprezentare pur empirică, lipsită de semnificație fundamentală și ușor de abandonat când se dispune de modelele cinetice reprezentative.

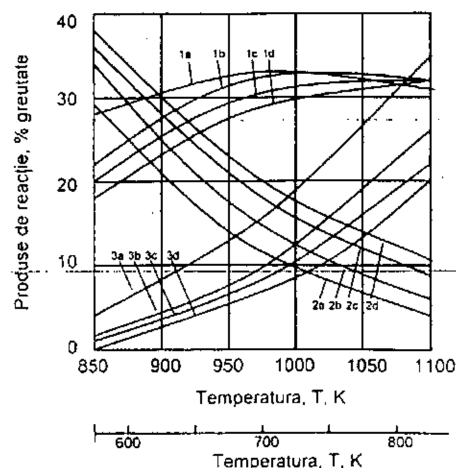


Fig. 2.1.12. Compoziția de echilibru la piroliza unei benzine. Alimentare: benzină $C_6H_{11,83}$; H_2:14,6%; parafine + naftene: 83%,1-etenă; 2-propenă; 3-acetilenă, a-0,5 atm; b-1,0 atm; c-1,5 atm; d-2,0 atm.

În lucrarea [11], S. Rașeev subliniază câteva aspecte termodinamice ale comportamentului unor hidrocarburi supuse proceselor de descompunere termică la presiune scăzută (piroliză).

Numărul mare de reacții chimice paralele și succesive care au loc în procesele de piroliză a hidrocarburilor alcanice cu greutate moleculară mare face ca distribuția (compoziția) finală a produselor de reacție să fie mai curând controlată de viteză relativă de reacție a diferiților constituenți și mai puțin de către echilibrul termodinamic.

Spre exemplu [1] se menționează *n*-decanul care, la temperaturii destul de joase 350 °C și presiune de 1 atmosferă prezintă o conversie de peste 90 % în pentan și pentenă.

Situația este relativ diferită pentru alcanii cu greutate moleculară mică, astfel pentru a atinge aceiași conversie de 90% în piroliza butanului la etan și etenă este nevoie de o temperatură de 500 °C și o presiune de 1 atm,condiții în care reacția de dehidrogenare atinge o conversie la echilibru de numai 15%.

Și alte studii [2; 3] au arătat că valoarea raportului concentrațiilor etenă/etan, propenă/ propan și acetilenă/etenă din gazele de reacție corespunde celor deduse din apropierea de echilibru termodinamic.

Formarea propenei prin piroliza propanului este favorizată de apropierea de echilibru termodinamic în timp ce reacția competitivă de cracare a propanului la etenă și metan este influențată de raportul vitezelor celor două reacții [11].

Conversia de echilibru la acetilenă este mai mică decât aceea pentru formarea olefinelor, dar cu toate acestea, purificarea produselor finite de bază ale instalațiilor de piroliză: etenă și propenă este obligatorie.

Presiunea de lucru are un efect puternic asupra conversiei de echilibru, conversie care crește odată cu scăderea presiunii pe sistem sau prin scăderea presiunii parțiale a hidrocarburilor prin diluția cu abur în serpentina de reacție.

Deși dehidrogenarea butenei la butadienă este posibilă la conversii ridicate, în timp, descompunerea hidrocarburilor C_4 au loc cu viteze ridicate,ceea ce face ca să scadă producția de butadienă.

Situația este similară și în cazul dehidrogenării izopentenei la izopren.

Instalațiile de piroliză ale hidrocarburilor sunt adevărate uzine complexe care integrează o mulțime de procese fizice și chimice lucrând în limite largi de temperatură și presiune,fiind mari consumatoare de energie.

Entalpia necesară pentru atingerea condițiilor de cracare depinde de compoziția materiilor prime și de regimul de cracare.

Căldura necesară pentru procesele de piroliză este destinată următoarelor scopurii [18]:

1) căldura sensibilă necesară aducerii materiilor prime la temperatura de intrare în zona de reacție, inclusiv căldura de vaporizare a lichidelor;

2) căldura necesară reacțiilor endoterme;

3) căldura necesară pentru încălzirea gazelor de la temperatura de intrare în serpentina de reacţie până la temperatura de ieşire din cuptorul de piroliză.

Prima categorie de aport de căldură se produce în zona de convecţie a cuptoarelor de piroliză, iar celelalte două se petrec în camerele de radiaţie.

Entalpiile 1÷3 pot reprezenta 25÷60% din totalul de căldură necesar al cuptoarelor de piroliză, în funcţie de greutatea moleculară a materiei prime cracate, de la etan la motorină.

Necesarul de căldură pentru piroliză se poate calcula din căldurile de formare, potrivit ecuaţiei:

$$\Delta H_r = \Delta H_p - \Delta H_f$$

în care: ΔH_r este căldură endotermică necesară cracării termice, kJ/kg;

ΔH_p – căldura de formare a proceselor cracate, kJ/kg;

ΔH_f – căldura de formare a materiilor prime, kJ/kg.

Pe măsură ce lungimea lanţului alcanilor creşte, căldura de formare creşte asimptotic până la 1800 kJ/kg.

Dacă nu ţinem seama de metan, etanul este cel mai refractar cu o căldură endotermică de + 4893 kJ/kg, propanul cu + 4295 kJ/kg, iar alcanii cu greutate moleculară ridicată au o căldură endotermică mult mai mică.

Căldurile de formare ale câtorva hidrocarburi frecvente în procesele de piroliză, exprimate în kJ/kg, se prezintă în continuare [18]:

Alcani		Alchene		Acetilene		Aromatice	
Metan	5646,3	–				Benzen	783,6
Etan	3548,1	Etenă	1345,3	Acetilenă	8540,7	Toluen	243,4
Propan	2949,9	Propenă	17,9	Metilacetilenă	4317,1		
n Butan	2694,4	1 butenă	459,4	Etilacetilenă	2720,4		
i Butan	2827,5	I butenă	745,5				
		cis 2 butenă	649,5				
		trans 2 butenă	668,2				

Diene		Cicloparafine	
Propadienă	4496,8	Ciclopentan	1611,3
1,3 Butadienă	1721,8	Metilciclopentan	1722,6
		Ciclohexan	1846,4
		Metilciclohexan	1890,3

2.1.1.3. Cinetica reacţiilor de piroliză

Date fiind ponderea obiectivelor tehnologice urmărite în această lucrare cât şi întinderea ei limitată credem necesară o selecţie foarte strictă a bibliografiei din acest domeniu. [2]

O astfel de selecţie este necesară mai mult decât o enumerare exhaustivă şi pentru că literatura din ultimii ani, după Rice, cuprinde în ansamblu un volum extrem de mare de lucrări şi publicaţii – estimate în jurul a 2 500 – de o foarte mare divesitate, foarte rar sistematizate şi corelate, şi de multe ori contradictorii [2].

Un mare număr din aceste lucrări urmăresc obiective de interes fundamental teoretic sau metodologic şi privesc determinări cinetice la piroliza hidrocarburilor pure mai cu seamă în scopul justificării unei scheme probabile a mecanismului de reacţie.

Unele dintre aceste lucrări, publicate între 1935 şi 1955, au devenit astăzi clasice (Rice [19,20], Dintes şi Forst [21], Steacie [22], Hinschelwood [23], Trotmann-Dickenson [24], Fabuss [25], Stepuhovici [26] şi mulţi alţii), şi deşi continuă să fie tot atât de actuale, nu vor fi expuse aici. Ulterior, între anii 1960–1978, o serie de alte lucrări (Zdonik [27], Froment [28], Illes [29], Murata [30] şi alţii) urmăresc utilizarea datelor cinetice obţinute la scară laborator în diferite condiţii de lucru pentru calcule tehnologice de modelare, proiectare sau de exploatare a unor instalaţii de piroliză pilot sau industriale.

Deşi faptul este bine cunoscut de specialiştii care lucrează efectiv în domeniu, credem că este bine să reamintim aici că schemele de mecanism radicalic înlănţuit şi datele cinetice corespunzătoare publicate pot fi utilizate, deocamdată, practic mai cu seamă pentru modelare cinetică a proceselor de piroliză a hidrocarburilor gazoase şi mai puţin pentru piroliza hidrocarburilor lichide, utilizate industrial.

De aceea, credem că expunerea chiar recapitulativă a teoriilor Rice şi discuţia posibilităţilor ei de aplicare la piroliza hidrocarburilor superioare din diferite clase, în amestecuri complexe, conţinând câteva sute de indivizi chimici – deşi prezintă indiscutabil un mare interes teoretic – nu este absolut necesară în această lucrare.Vom discuta însă teoriile complementare menite să corecteze neajunsurile teoriei Rice. Utiizarea datelor cinetice şi a schemelor de mecanism de reacţie în scopuri tehnologice în cazul pirolizei etanului, propanului, butanului şi a amestecurilor lor este însă posibilă acum dar continuă să se pună o serie apreciabilă de probleme de interpretare, de metodică şi de ordin de aproximaţie particulare fiecărei materii prime şi chiar unor anume condiţii de lucru.

Este surprinzător faptul că primele publicaţii având ca obiectiv principal cinetica pirolizei unui amestec de hidrocarburi pure lichide apar abia din 1961 [31], ceea ce ar explica evoluţia relativ lentă până la acea dată a studiilor privind piroliza amestecurilor de hidrocarburi lichide.

De asemenea, se continuă – deşi de mult începute – studiile cinetice privind efectul promotorilor (O_2,peroxizi şi hidroperoxizi, azoderivaţi etc) şi al inhibitorilor (H_2S, R–S–H, S, olefine) asupra pirolizei hidrocarburilor.

Sunt încă actuale şi în fiecare an apar lucrări în care se discută – în contradictoriu – probleme generale de mecanism şi cinetice, ca de exemplu,

„contribuţia mecanismului molecular faţă de mecanismul radicalic în procesul global de piroliză" natura omogenă sau eterogenă a reactiilor de piroliză, tipul reacţiilor de iniţiere şi de întrerupere, ordinul global al reacţiilor de piroliză, valoarea – de multe ori contradictorie – a parametrilor cinetici (k, E,A) metodologia de calcul a acestora, influenţa presiunii globale şi a presiuni parţiale, influenţa naturii diluentului, relaţii dintre natura materiilor prime, distribuţia produşilor şi condiţiile de piroliză.

Cu alte cuvinte, aproape toate problemele puse la început sunt discutate în continuare, cu deosebirea extrem de importantă, că se caută o reprezentare cantitativă şi metode de modelare mai putin statistice [32].

Nu vom insista deasemeni asupra unor consideraţii cinetice expuse pe larg în lucrarea „Piroliza hidrocarburilor" [2] de profesorul Valeriu Vântu şi colaboratorii, referitoare la: metodologia de experimentare în scopul determinării datelor cinetice şi prelucrării acestora, comparabilitatea valorilor numerice şi posibilităţilor de utilizare a acestora, şi comportarea cinetică la piroliza unor hidrocarburi pure şi amestecului acestora cu compoziţie cunoscută. Vom căuta însă să prezentăm mai cu seamă definirea,determinarea şi utilizarea parametrilor cinetici în procesele de piroliză a unor gaze şi fracţiuni lichide de petrol.

În lucrarea la care ne-am referit [2] sunt expuse pe larg problemele puse de: scara de experimentare, condiţiile de experimentare, influenţa raportului suprafaţă /volum al reactorului în procesele de piroliză în fază gazoasă, influenţa condiţiilor de curgere, prelucrarea datelor experimentale, ordinul de reacţie, constanta de viteză şi dependenţa de conversie,exemple de prelucrare a datelor experimentale obţinute din piroliza etanului şi propanului, corelaţia dintre caracteristicile termodinamice, comportarea cinetică la piroliză şi structura hidrocarburilor, comparabilitatea valorilor numerice şi posibilitatea de utilizare ale acestora şi comportarea cinetică la piroliză a unor amestecuri de hidrocarburi cu compoziţie cunoscută, asa cum se prezentau cunoştinţele la nivelul anului 1980, când a apărut cartea.

În aceeaşi lucrare [2] sunt prezentate: ecuaţii de viteză globală stabilite experimental pentru hidrocarbri pure cum sunt: propan, hidrocarburi *n* parafinice C_4 – C_{32}, ciclohexan, decalină dar şi pentru amestecuri complexe cum sunt: benzină uşoara, benzină medie, benzină totală şi rafinat, valorile parametrilor cinetici: *k*, *n*, *E*, *A* în piroliza unor hidrocarburi pure şi amestecuri ale acestora: etan + propan, etan + *n*-butan, propan + *n*-butan, *n*-butan + *i*-butan, *n*-heptan + *i*-octan, *n*-heptan + ciclohexan, etan + etenă, etan + propenă, etan + izobutenă, etan + 1,3 butadienă, propan + *i*-butan, propan + ciclohexan, *i*-butan + *n*-butan, *n*-heptan + *i*-octan + ciclohexan, 2-metilpentan + *n*-hexan + ciclohexan + 2,4-*d.m*-pentan, *n*-pentan + izooctan şi *i*-octan + ciclohexan, precum şi date cinetice asupra pirolizei unor alchilbenzeni.

• În ceea ce priveşte „scara de experimentare": laborator, pilot sau semiindustrial, deşi cercetările aduc un volum de informaţii valoros, cum sunt: profilul de temperatură şi căderea de presiune în serpentina de reacţie, raportul optim de diluţie abur/hidrocarbură, totuşi nu se poate proiecta serpentina de reacţie industrială numai prin similitudine dimensională, deoarece o instalaţie experimentală odată realizată, nu permite modificarea parametrilor de lucru decât în limite relativ restrînse.

• Influenţa raportului suprafaţă/volum al reactorului în procesele de piroliză a fost corelată cu natura specifică peretelui serpentinei de reacţie şi cu prezenţa unor inhibitori sau promotori, în contextul influenţei celorlalte variabile ale procesului:temperatură,presiunea şi timpul de staţionare [2].

Experimentările efectuate în reactoare „fără perete", care folosesc un flux central de hidrocarburi protejate la exterior de un jet de gaz inert de formă cilindrică [33] la piroliză neopentanului au condus la o valoare a energiei de activare de 80,5 kcal/mol (337 kJ/mol), valoarea care este mult mai mare decât valoarea măsurată în reactoare de tip static, de 52 kcal/mol (218 kJ/mol) [34].

Cu tehnica experimentală existentă la nivelul anilor 1980, nu s-a reuşit să se separe şi deci să se pună clar în evidenţă efectul variabilelor experimentale asupra rezultatelor măsurătorilor cinetice, în funcţie de natura suprafeţei reactorului sau a umpluturii folosite.

• „Viteza de curgere" din reactoarele industriale este destul de mare,de ordinul a 200–300 m/sec, cu o valoare a numărului lui Reynolds de ordinul a $10^5 \div 10^6$, la diametre ale tuburilor de reacţie cuprinse între 25 şi 180 mm, valori care satisfac criteriul lui Denbigh privind reactoarele continue de tip piston,în care difuziunea în masă a fluidului este neglijabilă.

Viteza de curgere în reactoarele industriale se recomandă să fie cât mai mare întrucât prin creşterea coeficientului de transfer termic în film se reduce temperatura pereţilor ţevii de reacţie şi odată cu aceasta scade viteza de formare şi depunere a cocsului.

• „Ordinul de reacţie"

De la începutul studiilor cinetice ale procesului de piroliză şi până în prezent, problema atribuirii unui ordin de reacţie a constituit una din problemele cele mai dificile. Dacă ne vom referi la studiile efectuate înainte de 1980, majoritatea publicaţiilor considerau cinetica reacţiilor de piroliză ca fiind proporţională cu concentraţia hidrocarburilor din alimentare, ridicată la o anumită putere „*n*" [35], caz în care ordinul de reacţie are tendinţa să se modifice către valori superioare odată cu creşterea conversiei şi temperaturii de reacţie. Acest model cinetic simplificat nu ţine seama de multitudinea reacţiilor şi a produselor de reacţie, dar este suficient de exact pentru conversii reduse ale materiei prime.

Chiar şi studiile bazate pe mecanismul radicalic al reacţiilor de piroliză au propus ordinul „*n*",în care *n* are valori variabile între 0,5 şi 2 iar energia de activare variază între 50 – 95 kcal/mol (209–398 kJ/mol) [35].

• „Constanta de viteză şi dependenţa de conversie"

Diversitatea valorilor publicate pentru parametrii cinetici ai reacţiilor de piroliză a hidrocarburilor face dificilă utilizarea acestora în proiectarea

cuptoarelor, în lipsa cunoaşterii condiţiilor experimentale şi metodei de calcul. În lucrările în care procesul de piroliză este considerat ca o reacţie globală de ordinul 1, se utilizează relaţia lui Dintes şi Frost [21]:

$$k = \frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-x} \qquad (2.1.21)$$

în care: k este constanta de viteză

τ – timpul de reacţie

x – conversia

Deoarece relaţia (2.1.21) nu descrie întotdeauna în mod satisfăcător procesul de piroliză, întrucât s-a constatat că valoarea constantei de viteză astfel calculata scade cu conversia, a fost necesară introducerea unui factor de frânare β, care să compenseze scăderea constantei de viteză cu creşterea conversiei (Dintes şi Frost) [21]:

$$k = \frac{1}{\tau}\ln\left(\frac{1}{1-x} + \beta x\right) \qquad (2.1.22)$$

în care k, τ, x au aceiaşi semnificaţie, iar β factorul de frânare poate avea valori cuprinse între 0,82 şi 0,96.

Dintes şi Frost consideră variaţia constantei de viteză cu conversia de formă hiperbolică, potrivit relaţiei:

$$k = \frac{k_D}{1-\beta y}$$

în care: k este constanta de viteză inhibată

k_D – constanta de viteză extrapolată la conversie totală

$y = 1 - x$, fracţia de materie primă neconvertită

β – factorul de frânare

Această relaţie conduce la valori pozitive ale lui k, deci cu sens fizic, numai în cazul în care $\beta y < 1$, pentru ca numitorul $1 - \beta y$ să rămână pozitiv.

În lucrarea [3] a fost observat şi verificat fenomenul de frânare în cazul pirolizei metilciclohexanului, determinându-se grafic şi prin calcul o valoare a lui β, estimată la 1,19.

Spunem că reacţia de piroliză decurge cu „frânare" cu atît mai puternică cu cât β tinde să scadă (numitorul $1-\beta y$ este cu atât mai mare) şi că decurge fără frânare atunci când $\beta=1$ (numitorul devine $1-y$) [3].

Cazul în care $\beta>1$ (dar produsul $\beta y<1$, pentru ca numitorul să rămână pozitiv) corespunde reacţiilor care se produc cu „autoaccelerare" (numitorul $1-\beta y$ fiind mai mic, k_{ef} va creşte) [3].

Atât fenomenele de frânare cât şi cele de accelerare pot fi exprimate formal printr-o relaţie unică, de un singur parametru, astfel încât:

– dacă $\beta < 1$ reacţiile de piroliză se produc cu frânare

– dacă $\beta = 1$ reacţiile de piroliză se produc fără frânare dar şi fără autoaccelerare

– dacă $\beta > 1$ reacţiile de piroliză se produc cu autoaccelerare

G. Buekens şi G. Frament [9] în schimb nu postulează un ordin de reacţie pentru procesul de piroliză, dar acesta se determină prin calcul care ia în consideraţie: concentraţia produselor de reacţie, expensia, diluţia cu abur, volumul echivalent al reactorului şi frânarea produselor de reacţie, potrivit relaţiei:

$$r = kC_{t_0}^{n}\left(\frac{1-x}{1+\delta+x}\right)n \qquad (2.1.23)$$

în care: r este viteza de reacţie, moli./cm³ s

k – constanta de viteză la conversia x,s⁻¹

c – concentraţia, moli/cm³

x– conversia

δ– factorul de diluţie moli abur/moli h.c

t_o – timpul la conversia nulă

Autorii [9] introduc şi ei un factor de frânare printr-o relaţie de formă hiperbolică:

$$k = \frac{k_0}{1+\alpha x} \qquad (2.1.24)$$

în care: k este constanta de viteză inhibată

k_0– constanta de viteză extrapolată la conversie nula

α – factor de frânare

χ – conversia

Metoda de calcul elaborată de Buekens şi Froment conduce la valori ale constantelor de viteză mai exacte, deoarece:

– ordinul de reacţie nu este impus, ci dedus

– ţine seama de profilul de temperatură în lungul serpentinei şi de timpul real de şedere

– ţine seama de creşterea energiei de activare, odată cu creşterea conversiei

• „Comparabilitatea" valorilor numerice ale parametrilor cinetici, k, E, şi A publicate de diferiţi autori este legată de valabilitatea metodelor de determinare, de domeniile de aplicabilitate ale relaţiilor de calcul, cât şi de domeniile în care aceste valori pot fi extrapolate.

Astfel, una din problemele cele mai contradictorii este modul de atribuire al unui ordin de reacţie proceselor de piroliză, modalitate legată de valorile k,E şi A.

În general, se admite următoarea succesiune a valorilor constantelor de viteză ale principalelor tipuri de reacţii radicalice înlănţuite la piroliza hidrocarburilor:

k inițiere << k propagare prin extracția de H $^{\cdot}$ *< k propagare prin eliminare de H*$^{\cdot}$ *< k întrerupere lanț de diferite tipuri.*

În general, reacțiile de piroliză pot fi descrise de ecuații de viteză de ordin 0,5 ; 1; 1,5 și 2, iar pentru alcani se poate atribui în mod frecvent ordinul 1 [2]

De remarcat, că de cele mai multe ori, ordinul global se atribuie reacției care exprimă viteza de dispariție a reactantului, în ciuda faptului că aceasta nu a fost obținută prin însumarea ordinelor parțiale ale diferitelor etape menționate anterior.

O corelație mai bine cunoscută pare să fie aceea a efectului de creștere a presiuni parțiale asupra creșterii vitezei reacțiilor de ordinul 2, care duc la formarea de produși cu număr mai mare de atomi de carbon decât produșii intermediari.

Ordinea de mărime a valorilor constantelor de viteză de ordinul 1 care au fost determinate în sisteme statice nu depășesc în general $k = 10^{-2} \cdot s^{-1}$, pe când cele determinate în flux continuu se pot situa între $k = 10^{-2} \cdot s^{-1}$ și $10^{2} \cdot s^{-1}$ [2] iar valorile energiilor de activare se situează în limitele 40 și 90 kcal/mol.

În lucrarea [2] Prof. Vântu Valeriu, și colaboratorii trec în revistă valorile K, E și A pentru unele categorii de hidrocarburi pure cum sunt:

– alcanii lineari (C_8–C_{20}) după relațiile empirice propuse de D.Tilichev și H.Voge.

– cicloalcani:ciclohexan, decalină, ciclopentan și policiclice, după Fabuss și colab.

– raportul constantelor de viteză ale hidrocarburilor grele în raport cu *n* pentanul, după S. Zdonik și colaboratorii și a altor categorii de hidrocarburi pure, cum sunt:etanul, propanul,n butanul, izoalcani, alchene inferioare C_2–C_4 etc.

Posibilitățile de utilizare a datelor cinetice privind piroliza hidrocarburilor pure, enumerate ilustrativ mai sus, sunt legate de caracterul-și ordinea de mărime a aproximațiilor la care s-a recurs în diferitele etape de obținere a acestora. Valorile datelor cinetice pot fi apreciabil influențate de prezența altor componenți în amestec, a inhibitorilor și a promotorilor, iar ponderea acestor influențe variază și ea cu condițiile de reacție: temperatură, presiune, raport suprafață / volum al reactorului.

• „Discuția pirolizei amestecurilor de hidrocarburi" impune caracterizarea tipurilor de amestecuri și mai cu seamă conținutul de alți componenți, oxigen, compuși oxigenați, compuși cu sulf etc. care pot influența cinetica globală a reacțiilor de piroliză.

În mod cu totul surprinzător pentru un domneniu clasic, domeniul ce a făcut obiectul unui număr atât de mare de studii fundamentale și de aplicații industriale la scară foarte mare, se cunosc foarte puține lucrări având ca obiectiv principal studiul comportării cinetice la piroliza unor amestecuri binare sau ternare de hidrocarburi, mai cu seamă înainte de 1990, dar chiar și după această dată.

Faptul este cu atât mai surprinzător, cu cât în ultimii ani s-au făcut numeroase eforturi de modelare cinetică a proceselor de piroliză și au apărut programe de calcul pentru proiectarea cuptoarelor de piroliză a unor fracțiuni largi de benzine, petroluri, motorine, conținând un număr mare de indivizi chimici, caracterizate însă numai prin date analitice globale: compoziția globală pe clase de hidrocarburi, raport H/C etc.

Murata și colab. [36] au studiat cinetica pirolizei etanului în amestecuri binare cu hidrocarburi C_2,C_3,n C_4,i C_4 și neopentan și ajung la concluzia că în cele mai multe cazuri viteza de piroliză a unuia din componenți este mărită și a celuilalt micșorată, într-o măsură caracteristică amestecului de hidrocarburi. Spre exemplu, viteza de piroliză a propanului în amestec cu neopentanul se mărește de 2,8 ori față de viteza pirolizei sale în stare pură, în aceleași condiții de reacție, aceasta fiind puțin diferită de viteza de piroliză a neopentanului în stare pură.

Dacă cele cinci hidrocarburi mai sus menționate, pirolizate în amestecuri binare, sunt ordonate în funcție de valoarea descrescătoare a constantelor vitezelor de dispariție la piroliza lor în stare pură, se obține următoarea succesiune:


$$iC_4H_{10} > nC_4H_{10} > neo\ C_5H_{12} > C_3H_8 > C_2H_6$$

Aceasta nu înseamnă că specia moleculară cea mai puțin stabilă conduce în mod sigur la accelerarea vitezei de descompunere a celuilalt component din amestec.

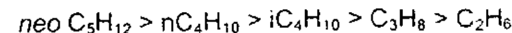
Spre exemplu, în cazul pirolizei amestecului i C_4 + *neo* C_5 viteza de dispariție a izobutanului în acest amestec este mai mare decât viteza lui de dispariție atunci cînd este pirolizat în stare pură.

Efectul de amestec cel mai semnificativ se constată la piroliza amestecului propan-neopentan, în ciuda diferenței mici de reactivitate la piroliza lor în stare pură. Din această cauză, Murata și colab. [36] ajung la concluzia că pentru a putea explica efectul de amestec este necesar să se apeleze la valorile vitezelor reacțiilor elementare intermediare deoarece concentrația principalilor radicali purtători de lanț: H •,$CH_3^{\cdot}$ și $C_2H_5^{\cdot}$ constituie factorul determinant pentru valoarea vitezei globale de dispariție.

Dintre cele trei tipuri de radicali purtători de lanț Murata și colab. [36] consideră că în procesul de piroliză a hidrocarburilor parafinice, radicalul metil se află în concentrație mai ridicată iar la concentrații molare egale ale componenților în amestec, concentrația radicalului $CH_3^{\cdot}$ depinde de valoarea constantei vitezei de inițiere (prin rupere C–C) a fiecărui component.

Așa se face că autorii citați,ajung la concluzia că valorile vitezelor de inițiere ale reacțiilor de piroliză pentru fiecare component constituie elementul care poate explica efectul de amestec.

Potrivit acestei ipoteze, Murata și colab ordonează cele cinci hidrocarburi studiate în funcție de valoarea descrescătoare a vitezelor de inițiere:


$$neo\ C_5H_{12} > nC_4H_{10} > iC_4H_{10} > C_3H_8 > C_2H_6$$

ceea ce poate explica mai bine de ce viteza reacției de dispariție a propanului este mai semnificativ modificată de prezența neopentanului decât de a *i*-butanului.

Că această ipoteză nu poate fi generalizată, asupra comportării la piroliza în amestec și a altor hidrocarburi pure, o dovedesc studiile cinetice efectuate de V. Vântu, Gr. Pop și Gh. Ivănuș [38] care aplicând același raționament în cazul interpretării rezultatelor pirolizei unor amestecuri binare: nC_7 + metilciclo C_6, iC_8 + metilciclo C_6 și nC_{12} + $C_{10}H_{18}$ [38], la 630°C și la aceeași conversie, constată că efectul de amestec poate fi corelat cu raportul care există între valorile constantelor de viteză ale reacțiilor globale de dispariție la piroliza hidrocarburilor în stare pură, astfel:

$$knC_{12} > kiC_8 > knC_7 > kC_{10}H_{18} > k\ metilciclo\ C_6$$

- **Amestecul binar n heptan + metilciclohexan**

Acest amestec a fost studiat de Gh. Ivănuș [3] la temperatura de 630°C și raport abur hidrocarbură 1 : 1 în greutate și la trei concentrații molare diferite ale hidrocarburilor pure în amestec

Tabelul 2.1.23

Variația valorilor constantelor de viteză la piroliza amestecului n heptan + m ciclohexan

Amestecul	K_{nC7}	$K_{nC7mcC6}$	$\frac{K_{nC7,mcC6}}{K_{nC7}}$	K_{mcC6}	K_{mC6nC7}	$\frac{K_{mC6nC7}}{K_{mCC6}}$
n heptan + m ciclohexan	0,310	0,157	0,5	0,111	0,271	2,5

Din examinarea valorii constantelor de viteză prezentate în tabelul 2.1.23, rezultă că în amestec cu *m*-ciclohexanul, valoarea constantei de dispariție a *n*-heptanului (K_{nC_7,mcC_6}) scade la jumătate față de valoarea constantei vitezei de dispariție a *n*-heptanului pirolizat în stare pură (K_{nC7}) și că valoarea constantei vitezei de dispariție a *m*-ciclohexanului în amestec cu *n*-heptanul ($K_{mcC6,nC7}$) crește de 2,5 ori față de valoarea constantei vitezei de dispariție a m-ciclohexanului pirolizat în stare pură (K_{mcC6}).

Efectul constatat în amestec la piroliza nC_7+mcC_6 s-ar putea datora unei viteze de inițiere – prin rupere de legături C–C în cazul nC_7 mai mare față de viteza de inițiere prin rupere de legături C–C în cazul metilciclohexanului, astfel că viteza de piroliză a acestuia în amestec este apreciabil mărită față de viteza lui de inițiere în stare pură.

- **„Amestecul binar metilciclohexan + izooctan"**

Acest amestec a fost studiat [3] la temperatura de 630 °C, raport abur/hidrocarburi 1:1 și la trei concentrații molare diferite ale hidrocarburilor în amestec.

Tabelul 2.1.24

Variația valorilor constantelor de viteză la piroliza amestecului izooctan + metilciclohexan

Amestec	K_{iC8}	K_{iC8mC6}	$\frac{K_{iC8mcC6}}{K_{iC8}}$	K_{mcC6}	K_{mC6iC8}	$\frac{K_{mcC6iC8}}{K_{mcC6}}$	$\frac{K_{mcC6nC7}}{K_{mcC6iC8}}$
Izooctan + Metilciclohexan	0,328	0,256	0,78	0,111	0,411	3,7	1,5

Din examinarea valorilor constantelor de viteză prezentate în tabelul 2.1.24 rezultă că în amestec cu metilciclohexanul, valoarea constantei vitezei de dispariție a izooctanului ($K_{iC8mCC6}$) scade față de valoarea constantei vitezei de dispariție a izooctanului, pirolizat în stare pură (K_{iC8}), iar valoarea constantei vitezei de dispariție a metilciclohexanului în amestec cu izooctanul ($K_{mCC6iC8}$) crește de 3,7 ori față de valoarea constantei vitezei de dispariție a metilciclohexanului pirolizat în stare pură (K_{mCC6}).

Efectul constatat în amestec, la piroliza *iC8* + *mCC6* s-ar putea datora unei viteze de inițiere (prin rupere a legăturii C–C) în cazul izooctanului mai mare față de viteza de inițiere (prin rupere a legături C–C) în cazul metilciclohexanului, astfel că viteza reacțiilor de piroliză a acestuia în amestec este apreciabil mărită față de viteza lui de inițiere în stare pură.

- **„Amestec binar – *n dodecan + decalină*"**

Cinetica pirolizei amestecului a fost studiată [3] la temperatura de 610°C, raport abur/hidrocarburi 1:1 și la trei concentrații molare diferite ale hidrocarburilor în amestec.

Tabelul 2.1.25

Variația valorilor constantelor de viteză la piroliza amestecului n dodecan + decalină

Amestec	K_{nC12}	$K_{nC12 \cdot C10}$	$\frac{K_{nC12C10}}{K_{nC12}}$	K_{C10}	$K_{C10nC12}$	$\frac{K_{C10nC12}}{K_{C10}}$	$\frac{K_{ncC6nC7}}{K_{C10nC12}}$
n dodecan+ decalină	0,213	0,120	0,560	0,073	0,115	1,58	2,35

Analiza datelor experimentale prezentate în tabelul 2.1.25 indică un efect de scădere, la aproape jumătate, a valorii constantei de viteză la disparița n dodecanului în amestec cu decalina ($KnC_{12}C_{10}$) față de valoarea constantei de viteză la disparița *n* dodecanului, la piroliza acestuia în stare pură (KnC_{12}).

Se remarcă totodată că valoarea constantei vitezei de dispariție a decalinei în amestec cu *n* dodecanul ($KC_{10}\ nC_{12}$) crește de 1,58 ori față de valoarea constantei vitezei de dispariție a decalinei la piroliza acesteia în stare pură (KC_{10}).

În condițiile experimentale arătate mai înainte se constată că *n* heptanul conduce la o creştere ceva mai marcantă a valorii constantei vitezei de dispariție a metilciclohexanului în comparație cu creşterea constantei vitezei de dispariție a decalinei în prezența *n* dodecanului (raportul $K_{mcC6nC7}/K_{C10nC12}$ =2,351).

Creşterea valorii constantei vitezei de dispariție a decalinei la piroliza acesteia în prezența *n* dodecanului s-ar putea datora, în principiu, aceloraşi fenomene ca în cazul pirolizei *n* heptanului cu metilciclohexan şi anume creşterii concentrației radicalilor purtători de lanț ($H^{\cdot}$, $CH^{\cdot}_3$, CH_3–(CH_2) – $CH^{\cdot}_2$) proveniți din descompunerea termică a *n* dodecanului, ceea ce face să crească probabilitatea ciocnirilor cu moleculele de decalină.

Este probabil că în prezența radicalilor proveniți din descompunerea *n* dodecanului să se micşoreze efectul de autoinhibare pe care-l manifestă izomerul *trans*- al- decanului (mai stabil de 2,5 ori decît izomerul *cis*), contribuind astfel la creşterea vitezei globale de dispariție a decalinei.

- **Modelarea pirolizei fracțiunilor gazoase şi lichide de petrol**

Modelele cinetice din etapa de început – 1970, plecau de la sisteme de ecuații stoichiometrice la care se aplică teoria stării de echilibru a procesului chimic, cu rezultate acceptabile pentru stabilirea ordinului de reacție dar cu multe neajunsuri atunci când se folosea pentru calculul vitezelor de formare ale produselor din materii prime lichide cu compoziție complexă.

În consecință, metoda stării de echilibru a fost abandonată odată cu progresele realizate de tehnica de calcul care a permis scrierea unor modele cinetice în care ecuațiile stoichiometrice au fost înlocuite cu reacțiile care implicau un număr foarte mare de radicali elementari participanți în reacțiile de piroliză. Modele bazate pe reacțiile radicalilor elementari au fost apoi extinse treptat de la hidrocarburi pure la amestecuri binare şi apoi la fracțiuni complexe, din domeniul benzinelor şi motorinelor, prin introducerea unor premise simplificatoare [11].

În ultimii ani, s-a dezvoltat foarte mult utilizarea modelelor matematice, favorizată şi de o impetuoasă evoluție a tehnicii de calcul cu ajutorul calculatoarelor, pentru a înțelege mai bine cinetica şi mecanismul complicatelor reacții care au loc în procesele de piroliză ale hidrocarburilor.

Modele cinetice care conțin mii de reacții chimice potențial existente în cracarea termică la presiune scăzută, au fost dezvoltate de firmele deținătoare de licențe şi know how în domeniul pirolizei hidrocarburilor.

Valori ale energiilor de activare şi a altor parametrii termodinamici şi cinetici disponibili din literatura tehnică şi ştiințifică de specialitate, sau care pot fi aproximați pe baza acestor date din literatură, au fost folosite la elaborarea unor modele matematice cu ajutorul unor calculatoare de mare putere. Utilizând aceste modele se pot determina conversiile, randamentele şi distribuția produselor, plecând de la compoziția chimică a materiilor prime, disponibile pentru construcția unei instalații de piroliză [35], fără să mai fie necesare experimentări în pilot.

Prof. Gh. Suciu şi S. Feyer Ionescu [41] clasifică modelele cinetice pentru piroliza hidrocarburilor în modelele **empirice** – bazate pe reacțiile chimice globale, **stoichiometrice** sau moleculare – bazate pe reacții chimice globale moleculare şi **mecanistice** – bazate pe reacții radicalice care au loc în procesul de piroliză.

- **Funcția cinetică de severitate**

Pentru hidrocarburile individuale ca şi pentru amestecurile complexe de hidrocarburi, severitatea de cracare reflectă interdependența dintre temperatura de reacție şi timpul de şedere în zona de reacție.

Zdonik şi colaboratorii săi au gasit următoarea formulă de exprimare:

$$F.C.S. = k_5 d\delta \qquad (2.1.25)$$

în care: F.C.S. este funcția cinetică de severitate

k_5 – este constanta vitezei de reacție pentru n-pentan, s^{-1}

δ – timpul de reacție, s

Autorii au ales *n* pentanul drept component de referință deoarece se găseşte frecvent în materia primă lichidă pentru piroliză dar şi în produsele de reacție, dar nu se formează în cursul procesului de piroliză [2]

Funcția cinetică de severiate FCS se mai poate scrie şi sub forma

$$F.C.S. = \int k_5 d\delta = \ln\left[\frac{1}{1-xs}\right] = -\ln(1-x_5) \qquad (2.1.26)$$

în care x_5 se referă la conversia n pentanului.

Sunt însă şi cazuri în care nC_5 nu este prezent în materia primă, în care caz este necesară efectuarea $\int k_5 d\delta$ în lungul serpentinei cuptorului de piroliză, ceea ce constituie inconvenientul major al aplicării metodei F.C.S.

- **Modelul L – D**

Este un model semiempiric aplicabil în cazul motorinelor, bazat pe elementele structurale [42], utilizat pentru estimarea randamentelor de etenă, cu o precizie de cca. ±0,4% față de randamentele determinate pe cale experimentală.

- **Modelul I S P (Indicele Severității Pirolizei)**

Este aplicabil în cazul benzinelor şi motorinelor [41] şi se deosebeşte prin faptul că stabileşte o corelație între conversie, randamentul masic în C_3- şi conținutul de hidrogen al produsului C_5+.

- **Modelul SPYRO**

În anii 1960, Prof. Mario Dento şi colab. de la Politehnica din Milano au pus bazele programului SPYRO, care apoi a fost dezvoltat până la apariția primei versiuni oficiale în 1979, care conținea 700 de reacții chimice.

Versiunea inițială a programului SPYRO a fost dezvoltată de KTI şi Divizia PYROTEC a firmei Technip.

Suita de programe SPYRO cuprinde o gamă mai largă, cum sunt: SPYRO – procese de cracare, TEG – răcire fluide, FIRE BOX – transmisia căldurii în radiație și CONVEC – recuperare căldură din gazele arse.

Modelul mecanistic SPYRO, în principal ia în considerație următoarele tipuri de reacții radicalice [41]:

- inițiere unimoleculare și bimoleculare
- extragerea hidrogenului
- descompunerea radicalilor
- adiția radicalilor
- terminarea lanțurilor prin recombinarea și disproporționarea radicalilor
- reacții moleculare pure
- reacții de izomerizare a radicalilor

Modelul mecanistic SPYRO este aplicabil pentru piroliza oricărei materii prime de la etan, LPG,benzină până la motorină, luând în considerație cca. 500 de reacții din 2000 posibile, cu 18 radicali de propagare a reacțiilor, 85 de specii moleculare și de pseudo compuși de la H_2 la C_{22}.

Elaborarea modelului a necesitat o serie de analogii cinetice bazate pe considerații teoretice de cinetică termochimică și pe ipoteze intuitive, referitoare la: constantele de viteză ale reacțiilor de extragere a atomului de H, factorul preexponențial, energia de activare, adiția radicalilor la legăturile duble și triple, dienice, aromatice, recombinarea radicalilor, izomerizarea radicalilor și alte analogii care ilustrează amploarea procesului de modelare mecanistică a reacțiilor de piroliză.

O comparație a randamentelor obținute pe cale experimentală și prin utilizarea unor modele cinetice prezentată în lucrarea [41] arată că randamentul în etenă după modelul ISP este inferior datelor experimentale și modelului SPYRO cu – 0,55 % în cazul benzinei ușoare și cu – 0,6 % în cazul benzinei grele.

În schimb, modelul SPYRO conduce la randamentele mai apropiate de datele experimentale la piroliza benzinelor și a altor fracțiuni lichide.

2.1.1.4. Constrângeri și variabile de proces

• **Constrângerile procesului**

Hallee, Zdonik și Green [27] consideră că constrângerile procesului de piroliză a hidrocarburilor pot fi împărțite în condiții fixe și variabile dependente care pot fi stabilite prin proiect.

În categoria „condițiilor de proiectare fixe" sunt incluse: randamentele procesului de cracare, lungimea serpentinei, debitul de alimentare al serpentinelor, temperatura de intrare în serpentina de reacție, timpul de staționare și temperatura metalului tubului de reacție.

„Variabilele dependente", care rezultă ca urmare a condițiilor fixe, sunt: temperatura de ieșire din serpentina de reacție, căderea de presiune în serpentină, temperatura din camera de radiație,presiunea parțială a hidrocarburilor și sarcina termică.

„Constrângerile de proiectare" care rezultă din caracteristicile mecanice ale echipamentelor disponibile la nivelul tehnicii actuale, sunt temperatura maximă admisibilă a metalului țevilor de reacție, temperatura maximă din camera de radiație, căderea maximă de presiune și limitele maximă și minimă între care poate varia viteza de masă a produselor în serpentinele cuptorului de piroliză.

Variabilele principale ale procesului de piroliză sunt: temperatura de reacție, timpul de ședere în serpentina de cracare și presiunea parțială a hidrocarburilor care constitue materia primă, fără însă să neglijăm influența altor variabile cum sunt: viteza de masă, căderea de presiune în serpentină, diametrul interior al țevilor, încărcarea termică, temperatura maximă a peretelui țevii etc. [2].

Se poate, de asemenea, intui și o altă clasificare a variabilelor de proces: în variabile de proiectare și variabile de operare.

O delimitare exactă a acestora este greu de stabilit, variabilele de operare putând fi în același timp și variabile de proiectare așa cum este cazul cu temperatura, raportul abur/hidrocarburi sau presiunea de la ieșirea din serpentină.

Pentru spațiul și obiectivele acestei lucrări ne vom limita la examinarea variabilelor: temperatură, presiune și timpul de ședere, iar pentru o analiză mai completă recomandăm lucrările [2,11,27].

• **Temperatura**

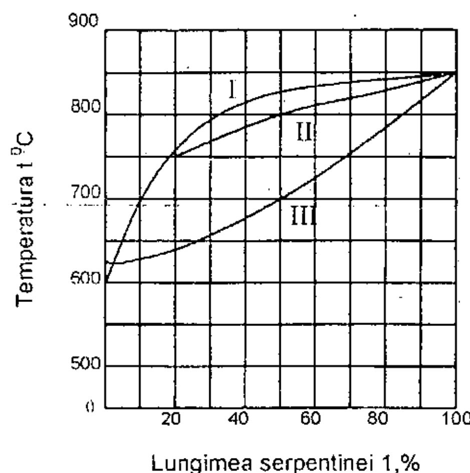
În serpentinele de reacție ale cuptoarelor de cracare temperatura fluidului crește progresiv de la intrarea în zona de convecție și apoi în zona de radiație, până la ieșirea din cuptor. În primele țevi ale zonei de radiație temperatura crește mai rapid, ca apoi creșterea să fie mai lentă ca urmare a inițierii și dezvoltării reacțiilor de cracare, puternic endoterme, după care în ultimile țevi ale serpentinei creșterea temperaturii să fie din nou mai accentuată, ca urmare a depunerilor de cocs.

În figura 2.1.13, se prezintă variația temperaturii (t) a produsului în funcție de lungimea serpentinei de cracare (c), la piroliza unei benzine provenită din distilația atmosferică a petrolului [2].

De la intrarea în serpentina de reacție până la ieșire, temperatura produselor de cracare poate varia după un profil: convex (I), mixt (II) sau concav (III) în funcție de regimul de funcționare: sever (I) orientat spre creșterea raportului etenă/propenă, blând (III), orientat către scăderea raportului etenă/propenă și regim mixt, cu păstrarea raportului etenă/propenă în jurul valorii de 2/1.

Profilul convex (I) conduce la obținerea unor randamente superioare de etenă, dar și la o cocsare mai rapidă a serpentinei de cracare, în timp ce

profilul concav este favorabil creşterii randamentului de propenă şi prelungeşte durata de funcţionare între două decocsări ale serpentinei de cracare termică.



Lungimea serpentinei 1,%

Fig. 2.1.13. Variaţia temperaturii (t) a produsului cu lungimea (l) a serpentinei la piroliza unei benzine.

Folosirea unor temperaturi ridicate apropiate de temperatura maximă admisă de oţelul din care se confecţionează serpentina de reacţie conduce la creşterea selectivităţii cracării către olefinele etenă şi propenă.

- **Timpul de şedere**

Deoarece temperatura, presiunea, numărul de moli şi greutatea moleculară a produselor de reacţie variază continuu în lungul serpentinei de reacţie, un timp de şedere real nu se poate calcula decât prin integrare în lungul serpentinei.

Pentru calculul timpului de şedere al fluidului, serpentina de cracare se împarte în mai multe incremente de ţeavă şi se calculează pentru fiecare porţiune valorile medii de temperatură, greutate moleculară, densitate, presiune, viteză de curgere şi timpul de şedere.

Pentru un calcul aproximativ al timpului de şedere efectiv se poate considera că acesta variază proporţional cu lungimea serpentinei şi se ia ca medie între intrare şi ieşire din zona de reacţie:

$$\tau_m = \frac{L}{v_m} \qquad (2.1.27)$$

unde: τ_m este timpul mediu de şedere, s;

L – lungimea serpentinei de reacţie, m;

v_m – viteza medie între intrare şi ieşire.

τ_m calculat cu relaţia (2.1.27) conduce la o diferenţă de 10–15 % în comparaţie cu timpul calculat prin metoda integrării prin incremente de ţeavă.

O altă modalitate de a calcula timpul de şedere o reprezintă timpul echivalent [27], potrivit relaţiei:

$$\tau_{echiv} = \frac{\int k dt}{k_t} \qquad (2.1.28)$$

unde: τ este timpul de şedere echivalent, la temperature de referinţă t, s

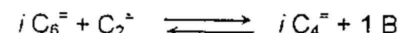
k_t – constanta vitezei de reacţie la temperatura de referinţă

Pe baza timpului de şedere echivalent se poate calcula: conversia în produse de reacţie a diferitelor fracţiuni de petrol care se pirolizează în acelaşi cuptor de reacţie, timpul de şedere într-un alt cuptor de reacţie, comparativ cu un cuptor dat la aceeaşi conversie a reactanţilor, dar la temperaturi diferite de ieşire din cuptor, temperatura de ieşire pentru diferite conversii ale reactorului în acelaşi cuptor de piroliză, şi temperatura de ieşire la o anumită conversie a unui reactant într-un cuptor cu altă destinaţie.

- **Presiunea parţială a hidrocarburilor**

Presiunea parţială a hidrocarburilor influenţează „echilibrul chimic" al reacţiilor de piroliză, viteza reacţiilor de cracare şi în consecinţă distribuţia produselor de reacţie.

Dacă ne referim la cele trei tipuri principale de reacţii [2]:



$$i\,C_6^{=} + C_2^{=} \rightleftharpoons i\,C_4^{=} + 1\,B$$

1) $A \rightleftharpoons B + C$ Monomoleculare $K_p = \left(\frac{y_a \times y_c}{y_a}\right) \times P$ (2.1.29)

2) $A + B \rightleftharpoons C + D$ Bimoleculare $K_p = \frac{y_c \times y_d}{y_a \times y_b}$ (2.1.30)

3) $A + B \rightleftharpoons C$ Bimoleculare $K_p = \frac{1}{p}\left(\frac{y_c}{y_a \times y_b}\right)$ (2.1.31)

în care: P_A, P_B, P_C, P_D sunt presiunile parţiale ale componenţilor din amestecul de reacţie

J_A, J_B, J_C, J_D – fracţiile molare ale componentelor din amestecul de reacţie

P – presiunea totală a hidrocarburilor

K_p – constanta de echilibru

Vom putea constata influenţa presiunii parţiale a hidrocarburilor asupra constantei de echilibru pentru reacţiile de tipul 1 şi 3 iar cele de tipul 2 nu sunt afectate de presiune.

„Viteza de reacție" este influențată de presiunea parțială a hidrocarburilor în cazul reacțiilor de tipul 2 și 3,pe când reacțiile de tipul 1 sunt independente de presiune așa cum rezultă din relațiile (2.1.32) și (2.1.33).

1) $$-\frac{dc}{c} = kd\delta$$ Monomoleculare (2.1.32)

2+3) $$\frac{dc}{c_2} = kd\delta$$ Bimolecular (2.1.33)

în care: c este concentrația componentului

δ – timpul de reacție, s

k – constanta de viteză s^{-1}

Scăderea presiunii parțiale a hidrocarburilor conduce la creșterea producției de olefine și la scăderea concentrației produselor de condensare.

Un parametru important în dimensionarea cuptoarelor de piroliză îl constitue raportul abur / materie primă, iar aburul îndeplinește câteva funcțiuni esențiale procesului de cracare:

- scăderea presiunii parțiale a hidrocarburilor, ceea ce conduce la creșterea selectivităților reacțiilor de piroliză către olefine inferioare
- micșorează depunerile de cocs și prelungește ciclul de funcționare între două decocsări, urmare a scăderii presiuni parțiale a hidrocarburilor aromatice
- oxidează suprafața interioară a tuburilor de reacție având ca urmare diminuarea efectului catalitic al Fe și Ni,care favorizează reacțiile de formare a cocsului
- menține serpentina de reacție la un nivel mai coborât de temperatură, ca urmare a unei conductibilități termice ridicate

Aburul prezintă însă și unele inconveniente,cum este cazul reducerii capacității cuptorului și crește consumul de utilități pentru generare, supraîncălzire, condensare și răcire a condensului.

2.1.1.5. Procedee industriale de piroliză a hidrocarburilor, cu reactor tubular

- **Cuptoare de piroliză**

Evoluția reactorului tubular este legată de dezvoltarea cunoștințelor tehnologice petrochimice în principal, dar și de a celor termotehnice și metalurgice. Drept repere pentru aprecierea evoluției, s-au ales: capacitatea, forma constructivă, profilul de temperatură, sarcina termică, materialul de construcție al țevilor și eficiența energetică. Tabelul 2.1.26 reunește principalele informații de care se dispune din literatură [2, 40].

Tabelul 2.1.26

Evoluția reactoarelor de piroliză

	Caracteristica	Anul								
		1950	1965	1970	1975	1980	1990	1995	2000	2010
1	Capacitatea cuptor, t/an etenă	12 000	25 000	40 000	50 000	60 000	80 000 90 000	110 000 150 000	150 000 200 000	250 000 300 000
2	Tipul constructiv	țevi orizontale	țevi orizontale	țevi verticale	țevi verticale	țevi verticale	țevi verticale	țevi verticale	țevi verticale	țevi verticale
3	Temperatura de ieșire °C	760	820	850	870 890	880	890	890	890	900
4	Durata de staționare, s	2,5	1,0	0,5	0,5	0,3	sub 0,3	sub 0,3	0,1 - 0,2	0,1- 0,2
5	Flux caloric, kcal/m^{2}h	24 000	38 000	48 000	80 000	100000	140 000	180 000	200 000	250 000
6	Material țevi	18,8 CrNi	25,20 CrNi	35,20 CrNi	Cr,Ni,Nb	Cr,Ni,Nb,Si	Cr,Ni,Nb,Si	Cr,Ni,Nb,Si	Cr,Ni,Nb,Si	Cr,Ni,Nb,Si
7	Randamentul energetic al cuptorului	58	60	66	82	90	92	94	95	95

În ultimii 60 de ani s-a înregistrat o creştere continuă a capacităţii nominale de cracare a cuptoarelor de piroliză, urmărindu-se cu precădere reducerea investiţiei specifice, costurile de operare şi de întreţinere, capacităţi care au crescut de la 12000 t/an etenă per cuptor, în anii 1950, la cca. 250 – 300 000 t/an etenă, în 2010 [2; 40].

Tendinţa principală în proiectarea cuptoarelor de piroliză a constat în mărirea capacităţii de producţie realizându-se cuptoare de cracare cu două camere de radiaţie gemene, cuplată la o singură cameră de convecţie, amplasată la partea superioară a cuptorului.

Sarcina termică dezvoltată în camerele de radiaţie a crescut continuu din 1996 până în 2010, de cca. 2,65 ori, urmare a folosirii unor ţevi de cracare cu proprietăţi mecanice superioare şi a echipării cuptoarelor cu arzătoare performante, cu conţinut scăzut de NOX în gazele arse.

Cuptoarele moderne, prevăzute cu două camere de radiaţie gemene, permit operarea acestora în mod independent, cu materii prime diferite iar decocsarea se poate face într-o cameră de radiaţie, în timp ce în cealaltă continuă procesul de cracare [44].

Progresele realizate în proiectarea arzătoarelor de podea a condus la construcţia unor cuptoare de piroliză mai compacte, cu eficienţă energetică sporită, permiţând utilizarea a 40 % din căldura dezvoltată în camerele de radiaţie, 55 % se recuperează în camera de convecţie şi cu o pierdere de numai 5 %, faţă de cuptoarele mai vechi, care puteau atinge cu greu un randament caloric de 85 – 90 %.

Progresele din metalurgie fac posibilă în 2010 folosirea unor ţevi de cracare rezistente la temperaturi ale suprafeţei exterioare de 1100 °C, cu un sistem de curăţire interioară a ţevilor din zona de radiaţie.

Materialele de construcţie utilizate de fabricanţii de ţevi de cracare sunt oţelurile puternic aliate: 35 % Ni, 25 % Cr şi cu adaosuri de metale cum sunt: Si, Mn, Nb, W, Ti, existând un număr limitat de furnizori capabili să producă oţeluri cu o compoziţie corespunzătoare unor standarde atât de ridicate.

Îmbunătăţirile metalurgice aduse în construcţia ţevilor de cracare au permis atingerea unor temperaturi de cracare de 890°C, ceea ce a condus la creşterea conversiei la cca. 72 %, comparativ cu 65 % atinsă în cuptoarele din generaţia anterioară, în cazul pirolizei etanului [43].

Inhibarea procesului de cocsare a făcut progrese prin tehnici de protecţie a suprafeţelor interioare ale ţevilor, cum este utilizarea de micro – aliaje şi dezincrustanţi, ceea ce a permis prelungirea duratei de funcţionare între două decocsări consecutive de la 30 de zile la cca 70 de zile.

În industria petrochimică există trei sisteme de proiectare a cuptoarelor de piroliză:

– serpentine de tipul „milisecond": ţevi scurte cu diametru uniform între intrare şi ieşire, cuplate câte 4 într-un răcitor de gaz cracat de tipul schimbător de căldură. Acest tip de cuptor nu a mai fost dezvoltat în ultima perioadă.

– serpentine cu mai multe intrări, o singură ieşire, combinând mai multe ţevi de intrare într-o singură ţeavă de ieşire şi un răcitor de gaz cracat de tipul TLE, cu timp mare de şedere.

– serpentine Ultra Selective de Cracare, USC; o singură intrare, o singură ieşire, diametrul în creştere de la intrare către ieşire, cu răcitor de gaz cracat de tipul ţeavă manşonată, amplasat la ieşirea din cuptor.

Principali furnizori de licenţe, know – how şi echipamente pentru cuptoarele moderne de piroliză, sunt [18]:

- Shaw – Stone Webster Ltd, Milton Keynes, Anglia
  TIP – Ultra Selective Coil Furnace
- Lummus Crest, Bloomfield, NY.
  TIP – Short Residence Time
- M.W. Kellagg Co, Houston, Texas
  TIP – Millisecond Furnace
- KTI.Co, Haga, Olanda
  TIP – Gradient Kinetic Model
- Linde A.G. Munchen – Germania
  TIP – Linde Pyrocrack Furnace

Există şi alţi licenţiatori şi furnizori de cuptoare de cracare, mai puţin cunoscuţi, cum este cazul: Mitsui Advanced Cracker, Mitsubishi Furnance şi Terraced – Wall Furnaces (Foster – Wheeler Energy Corp).

Printre firmele licenţiatoare de cuptoare de piroliză trebuie să menţionăm şi firma Lurgi din R.F. Germania care între anii 1960 – 1970 a vândut în Austria, OMV- Schwechat licenţa pentru o instalaţie de piroliză cu capacitatea de 200 000 t / an etenă şi în România licenţa proprie pentru cuptoarele de piroliză şi pentru separarea produselor rezultate, licenţe care au fost concretizate în 3 instalaţii de piroliză şi anume: 35 000 t/an etenă la Petrobrazi, 100 000 t/an etenă la Arpechim – Piteşti şi instalaţia de 200 000 t/an de la Oltchim – Divizia Petrochimică Piteşti, singura funcţională din România.

După această vânzare, licenţa firmei Lurgi a dispărut de pe piaţă, nefiind competitivă cu licenţele oferite de Stone – Webster, Linde, sau KTI.

Alegerea licenţei Lurgi de către tehnicienii români a fost nepotrivită cu atât mai mult cu cât la vremea respectivă au fost în competiţie şi alte tehnologii, mult mai eficiente.

Cuptoarele moderne de piroliză au una sau două camere de radiaţie rectangulare, echipate cu serpentine de reacţie verticale amplasate pe centrul camerei de radiaţie între cei doi pereţi din cărămidă refractară. Dimensiunile aproximative ale camerei de radiaţie sunt 2 × 3 m cu o înălţime de până la 15 m, echipată cu arzătoare de perete sau de podea ori o combinaţie a acestora, alimentate cu combustibili gazoşi sau cu amestec lichid/gaz.

- **Cuptoare Stone – Webster**

Cuptoarele Stone – Webster folosesc serpentine USC Ultra Selective de Cracare cu lungimi cuprinse între 18 m şi 60 m, echipate cu ţevi cu diametrul cuprins între: 50–110 mm, a căror configurare în formă de „U", constă în cuplarea a două ţevi la o singură curbă de întoarcere. Diametrul ţevi la ieşire din serpentină este mai mare decât diametrul la intrarea în serpentină, pentru a permite expansia moleculară produsă de creşterea numărului de moli, în urma cracării termice.

În general, două țevi de cracare USC, în formă de „U" sunt cuplate la un singur schimbător de căldură de tip țeavă manșonată,ultraselectiv – USX, dar se poate și mai mult de 4 țevi să fie cuplate la un singur schimbător de căldură.

De regulă, se utilizează între 48 și 60 de țevi individuale USC – U amplasate pe centrul axului camerei de radiație.

Serpentina de reacție dispune de o valoare ridicată a raportului suprafață/volum de reacție ceea ce face ca aceasta să lucreze în condiții termice mai puțin severe, să reducă depunerile de cocs, să scadă temperatura metalului serpentinei și să-i prelungească viața de operare.

În figurile 2.1.14, 2.1.17, și 2.1.18 se prezintă configurația serpentinelor de reacție tip U, W și M, iar în figurile 2.1.15 și 2.1.16 se prezintă principalii parametri de lucru și o secțiune prin cuptorul de piroliză cu două camere de radiație gemene, de tipul Stone – Webster [44, 45, 46].

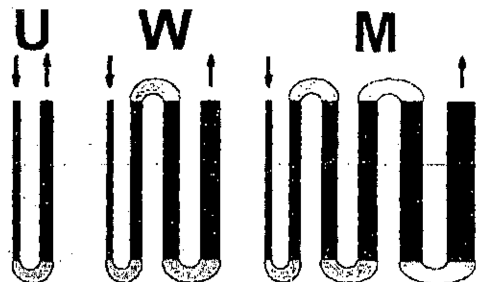


Fig. 2.1.14. Serpentine de reacție Stone – Webster tip U, W și M.

Tipul	U	W	M
Lungimea	20-30	35-45	60-80
Diametrul interior	35-65	65-95	100-125
Timpul de ședere	0.20-0.25	0.3-0.4	0.5-0.6
Capacitatea	400-700	900-1100	2000-3000

Fig. 2.1.15. Principalele caracteristici ale serpentinelor de reacție Stone – Webster.

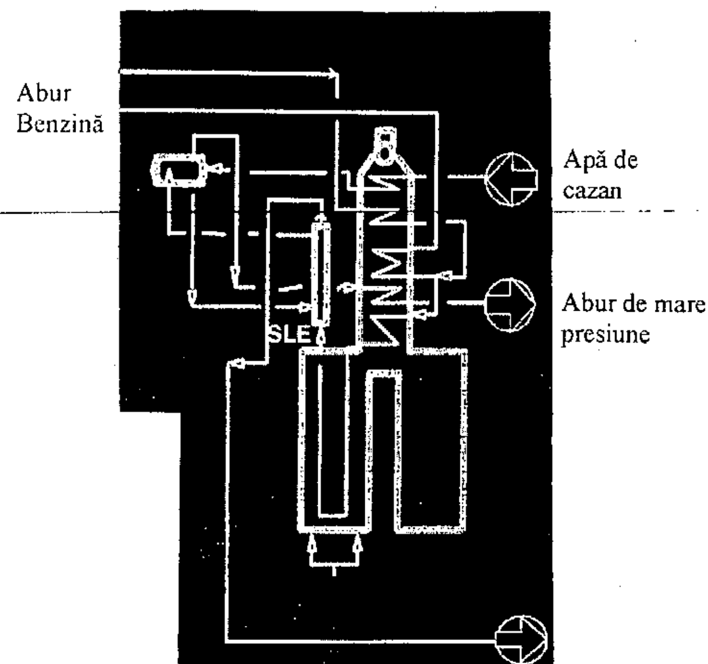


Fig. 2.1.16. Cuptor Stone – Webster cu o cameră de convecție cuplată la 2 camere de radiație gemene.

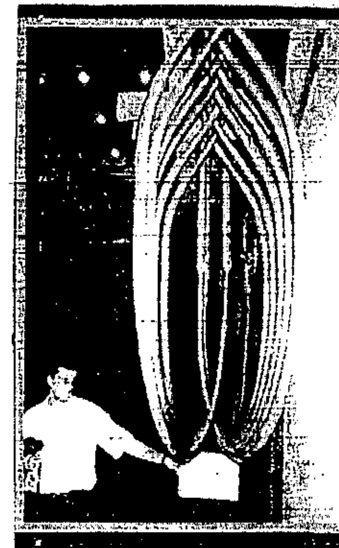


Fig. 2.1.17. Serpentină Stone – Webster TIP U, prima generație.

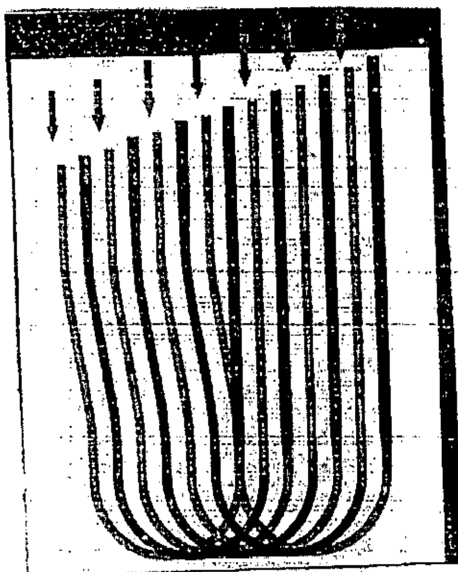


Fig. 2.1.18. Serpentină Stone – Webster tip U, generaţia a doua.

Configuraţia mecanică simplă a ţevilor de cracare în formă de „U" evită riscurile inerente de defectare ale serpentinelor sudate înăuntru sau în afara camerei de radiaţie, aşa cum se întâmplă cu alte tipuri de serpentine.

Răcirea rapidă a gazelor de reacţie în schimbătoarelor de căldură, de tipul ţeavă în ţeavă, montate chiar la ieşirea serpentinei din cuptor asigură un transfer ridicat de temperatură, reduce descompunerea olefinelor prin reacţii secundare şi scade viteza de cocsare.

Creşterea treptată a diametrului ţevilor de reacţie de-a lungul serpentinei pe tot parcursul: cameră de radiaţie – conducta de transfer-schimbător de căldură pune de acord expansia moleculară şi termică cu depunerile de cocs, eliminând în bună măsură riscul blocării serpentinei de reacţie prin depunerile de cocs.

Configuraţia serpentinelor de cracare poate fi şi în formă de „M", fiind serpentina cu lungimea cea mai mare, cu selectivitatea la olefine mai mică, cu capacitatea de producţie mai mare dar şi cu durată de exploatare mai îndelungată, ceea ce conduce la investiţia specifică cea mai redusă pe tona de etenă produsă.

Serpentinele cele mai scurte sunt cele în formă de „U" care asigură cea mai ridicată selectivitate la olefine dar prezintă cea mai scăzută capacitate de producţie, cea mai scurtă durată de viaţă şi cea mai mare investiţie specifică pe tona de etenă.

Serpentinele în formă de „W" prezintă performanţe intermediare între cele ale serpentinelor în formă de U şi M, prezentate anterior.

- **Cuptoare Lummus Crest**

Serpentinele de reacţie proiectate de Lummus, SRT – Short Resident Time (timp scurt de şedere) au parcurs 6 etape, de la SRT tip I (1964) la SRT VI (1984).

Unele serpentine de tipul I, cu diametru constant, mai sunt încă în funcţiune pentru cracarea etanului, propanului sau butanului, pe când celelalte tipuri de serpentine II – VI sunt splitate, prevăzute cu ţevi de diametrul mic la intrare şi apoi diametrul ţevilor de cracare creşte către ieşirea din cuptor.

Ultimile tipuri SRT V şi SRT VI sunt proiectate pentru timpi scurţi de şedere, 0,15 – 0,20 sec [18]

Configuraţia spaţială a serpentinei de tipul SRT VI se prezintă în figura 2.1.19 [47].

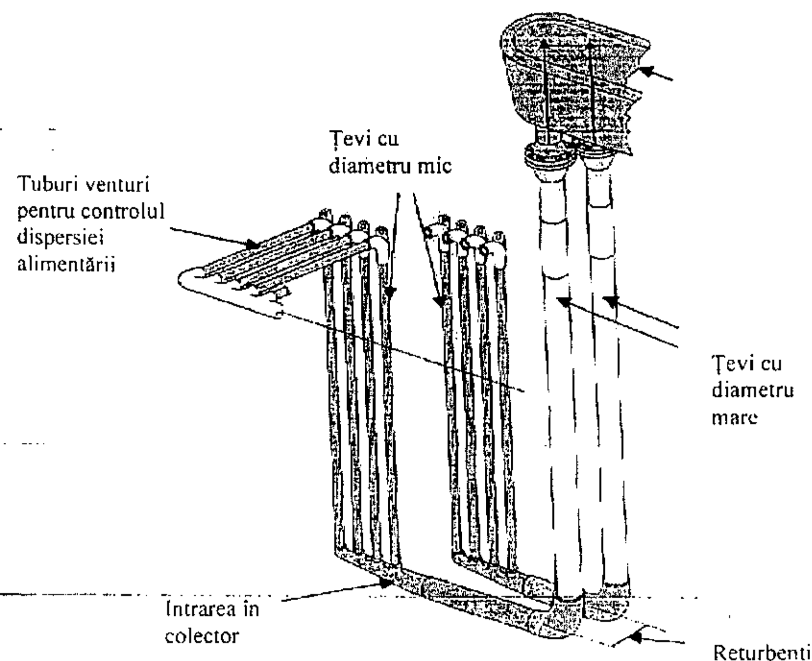


Fig. 2.1.19. Configuraţia serpentinei Lummus SRT VI.

Tuburile de intrare, în număr de 8 – 12, au diametrul de cca. 40 mm, după care ţevile îşi măresc diametrul la 150 – 180 mm şi intră în grupuri de câte 2 serpentine într-un răcitor de gaze, TLE. Cuptoarele de piroliză echipate cu serpentine SRT pot acoperi o plajă largă de capacitate, între 25 000 şi 180 000 t/an etenă pe cuptor, pot prelucra o gamă largă de

materii prime: gaze, benzine şi motorine şi pot realiza o eficienţă energetică de cca. 92-95 %.

• **Cuptoare Linde – Pyrocrack**

Cuptoarele Pyrocrack pot fi proiectate de Linde şi filiala sa din SUA – Selas Fluid Processing pentru capacităţi care variază între 20 000 şi 180 000 t/an pe cuptor, pentru materii prime variate de la etan, propan, butan, gaze lichefiate naturale sau de sondă, benzine, rafinat provenite din procesele secundare de prelucrare a petrolului până la motorine de distilaţie atmosferică sau de vid.

Serpentinele Pyrocrack sunt de tipul splitat, echipate cu ţevi de diametru mai mic la intrare (40 ÷ 55 mm) ajungând la 100 ÷150 mm pentru ţevile terminale şi au un timp de contact de 0,15 ÷ 0,5 s.

În figura 2.1.20 se prezintă configuraţia serpentinelor Pyrocrack de tipul 4-2, 2-2 şi 2-1 [18].

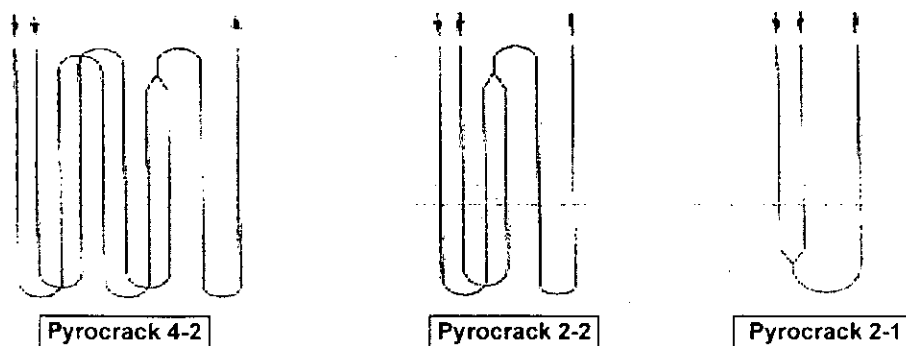


Fig. 2.1.20. Configuraţia serpentinelor Pyrocrack – Linde Selas.

Cuptoarele furnizate de Linde – Pyrocrack folosesc o combinaţie de arzătoare de perete şi de podea, sistem care oferă o bună distribuţie a energiei calorice în camera de radiaţie şi au o eficienţă energetică cuprinsă între 94 – 95%.

O secţiune prin cuptorul Linde se prezintă în figura 2.1.21, cuprinzând ansamblul: convecţie – radiaţie [18].

Producţia totală de etenă obţinută pe plan mondial din cuptoare care utilizează tehnologia Linde – Selas este de cca. 13 milioane de tone pe an, cuptoare cu una dar mai cu seamă cu două camere de radiaţie.

• **Cuptoare Kellogg – Millisecond (KBR)**

Cuptoarele Millisecond sunt proiectate pentru cel mai scurt timp de staţionare al gazelor de reacţie şi cea mai mică presiune parţială a hidrocarburilor, utilizate pentru piroliza gazelor şi fracţiunilor lichide de petrol.

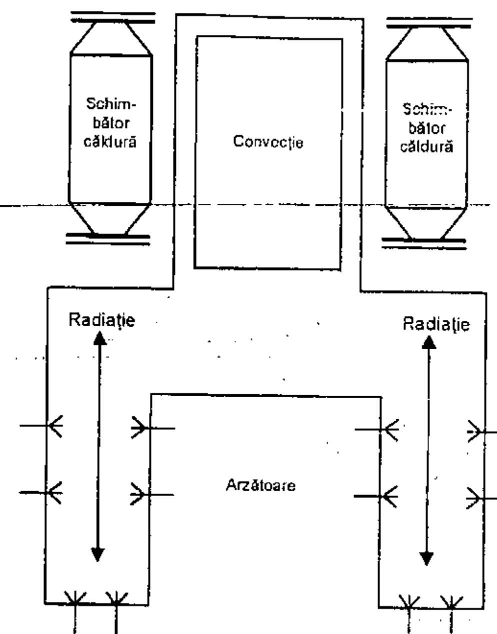


Fig. 2.1.21. Secţiune prin cuptorul Pyrocrack.

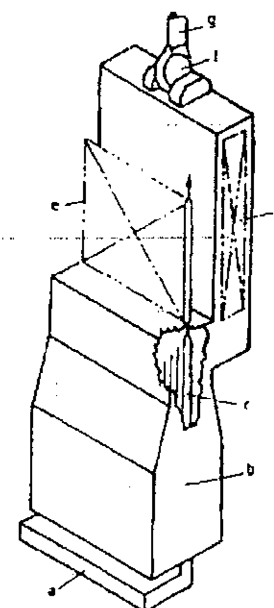


Fig. 2.1.22. Cuptorul Kellogg – Millisecond (KBR):
a. intrare fluid de preîncălzire;
b. camera de radiaţie
c. ţevi în radiaţie
d. camera de convecţie
e. schimbător de căldură primar
f. ventilatoare
g. coş evacuare.

Proiectate pentru o selectivitate maximă la etenă în anii 1970, pe baza unui prototip instalat de Idemitsu Petrochimical în Japonia care a redus timpul de staționare la 0,1 secunde, au fost dezvoltate cu succes de Kellogg până în anii 1990, când cuptoarele standard mai robuste, au prevalat față de cuptoarele Millisecond.

Cracarea are loc într-un număr mare de țevi (până la 200), scurte și cu diametru mic (30 – 40 mm); cuptoarele pot fi de tipul pereche, pe o construcție metalică comună, sau individuale așa cum se constată din figura 2.1.22 [18].

Datorită timpului foarte mic de ședere și temperaturii ridicate din serpentina de reacție (50 °C mai mare la ieșire decât în cuptoarele standard), viteza de cocsare este mai ridicată,ceea ce face ca durata de funcționare a cuptorului între două decocsări să fie mult mai mică decât a celorlalte cuptoare.

- **Cuptoare KTI**

Cuptoarele KTI pot fi de tipul GK (gradient cinetic), model GK1 și GK5 cu serpentine formate din țevi cu diametrul constant, capabile să cracheze materii prime gazoase și lichide, de la nafta la motorine, cu o capacitate de până la 140 000 t/an etenă pe cuptor și cu un timp de ședere cuprins între 0.15 și 0,5 secunde.

Printre beneficiarii licenței KTI se numără și Oltchim, Divizia Petrochimică Argeș de la Pitești – România, unde au fost construite cuptoare noi pentru instalația de piroliză 2, în anii 1994 – 1996.

În ultimii 10 ani, 1998 – 2008, ceea ce reprezintă un ciclu al afaceri cu produse pertochimice, repartiția licențiatorilor de cuptoare din instalațiile de piroliză noi și modernizări, se prezintă în figura 2.1.23.

Se remarcă un echilibru între cei patru licențiatori, cu un ușor avans al firmei Linde.

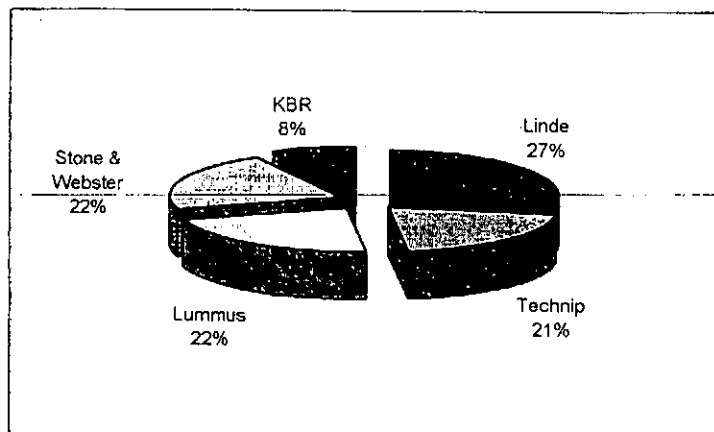


Fig. 2.1.23. Ponderea licențiatorilor în investițiile de cuptoare de piroliză.

- **Separarea gazelor de cracare**

Gazele provenite din reactorul de cracare au o entalpie mare, ca urmare a temperaturilor ridicate de reacție, și conțin specii reactive susceptibile de reacții secundare, nedorite, dacă sunt menținute un timp mai îndelungat la temperaturi ridicate. Pentru întreruperea reacțiilor de cracare și pentru recuperarea căldurii gazelor de piroliză, acestea sunt răcite în schimbătoare de căldură tubulare de construcție specială, căldura recuperată fiind folosită la producerea aburului tehnologic utilizat ca diluant în reacția de cracare, fie pentru alte scopuri tehnologice. După răcirea indirectă are loc o răcire directă a gazelor, prin contactare în coloane sau injecție în conductă de ulei și apoi răcirea cu apă în coloane, în contracurent ajungându-se în acest fel la temperatura de 95–40°C.

În cele mai multe cazuri se aplică și spălarea gazelor, în coloane în contracurent, cu benzine, pentru reținerea produselor grele. Fiecare din produsele de spălare sunt prelucrate pentru recuperarea produselor utile absorbite, pentru purificarea și reutilizarea lor.

Întregul ansamblu de purificare preliminară are o importanță deosebită în recuperarea energiei termice și valorificarea optimă a acesteia dar și a recuperării și reintroducerii în circuit a produselor utile [1]

În continuare gazele se răcesc prin contactare directă în coloane în contracurent, cu fracțiune aromatică rezultată prin răcirea gazelor de piroliză, iar apoi cu o fracțiune de ulei ușor, rezultat de asemenea din proces.

Se realizează în acest fel, concomitent cu răcirea gazelor, și separarea hidrocarburilor grele.

Gazele de piroliză,după purificarea preliminară, sunt de obicei saturate cu vapori de apă în care scop ele se supun uscării după compresie.

Cantitățile mici de hidrogen sulfurat și uneori dioxid de carbon se îndepărtează prin spălare cu alcalii (soluție de hidroxid de sodiu sau etanolamine).

Secția de separare primește gazele cracate comprimate la presiunea de 3200 – 3800 kPa și temperatura de 200–250°C pentru fracționarea în produse cum sunt: etenă, propenă, fracție C_4, benzină de piroliză și ulei combustibil.

Se cunosc trei scheme de fracționare aplicate pe scară industrială, clasificate după prima treaptă de separare și după poziția treptei de hidrogenare a acetilenelor, conținute în gazele cracate, astfel [2]

A. Demetanarea în față
B. Deetanarea în față
C. Depropanarea în față

Sunt posibile și combinații ale celor trei scheme principale în funcție de natura materiilor prime și puritatea dorită pentru produsele finite.

Fiecare din schemele de separare A, B și C prezintă avantaje și dezavantaje, astfel încât opțiunea pentru o anumită secvență de separare sau alta, ține seama și de consumurile energetice, costul investițiilor și mai cu seamă de costurile de operare.

Majoritatea instalaţiilor de piroliză de mare capacitate aflate în funcţiune folosesc schema de separare A, tradiţional adoptată de către licenţiatorii din SUA, denumită şi varianta standard de separare, datorită unei eficienţe energetice mai ridicate.

În schimb, celelalte variante de scheme: B şi C sunt ceva mai simple şi necesită costuri de investiţii mai reduse. Schema de separare a produselor de reacţie cu depropanarea în faţă se utilizează cu precădere în cazul cracării unei materii prime mai grele, cu conţinut ridicat de sulf.

A. Demetanarea în faţă

Separarea produselor de reacţie începe cu separarea metanului, hidrogenului şi a altor componenţi mai uşori decât metanul la vârful coloanei de demetanare, în timp ce produsele mai grele separate la baza coloanei sunt trimise în alimentarea coloanei de deetanare care separă la vârf acetilena, etena şi etanul iar hidrocarburile C_3 + se separă la baza acesteia.

Produsul de vârf al coloanei de deetanare se hidrogenează pentru convertirea acetilenei în etenă şi etan, după care amestecul acestora se trimite la coloana de separare a etenei grad polimerizare, produs finit, de etanul care se recirculă în alimentarea cuptorului de piroliză a etanului. Produsul de fund al coloanei de deetanare se trimite la coloana de depropanare, în care la vârf separă: metilacetilenă, propadiena, propena şi propanul iar în bază separă componenţii C_4 şi mai grei.

Produsul de vârf al coloanei de depropanare se trimite la hidrogenare pentru îndepărtarea metilacetilenei şi propadienei după care produsul trece în coloana de separare a produsului finit propena (grad chimic sau grad polimerizare) de propanul care se recirculă la cuptorul de piroliză a gazelor.

Produsul de fund al coloanei de depropanare se trimite în alimentarea coloanei de debutanare pentru separarea celorlalte produse. [48] (vezi figura 2.1.24).

B. Deetanarea şi hidrogenarea în faţă

În prima coloană se separă etanul şi componenţii mai uşori de propan şi mai grele, după care produsele uşoare sunt hidrogenate pentru îndepărtarea acetilenei şi fracţionare criogenică. Deoarece produsul de vârf este bogat în hidrogen, nu este nevoie de o alimentare suplimentară cu hidrogen.

În timpul operaţiei de răcire şi demetanare, produsul de vârf se separă în hidrogen şi metan iar produsul de fund este apoi separat în etenă, grad polimerizare şi etan, care se recirculă la cuptorul de piroliză.

Produsul de fund al coloanei de deetanare se alimentează în coloana de depropanare al cărei produs de vârf se trimite la hidrogenare pentru conversia metilacetilenei şi propadienei în propenă şi propan, care se recirculă la cuptorul de piroliză a gazelor. Produsul de bază al coloanei de depropanare se trimite la fracţionare pentru separarea componentelor C_4 şi C_5 şi benzină de piroliză, vezi figura 2.1.25 [48].

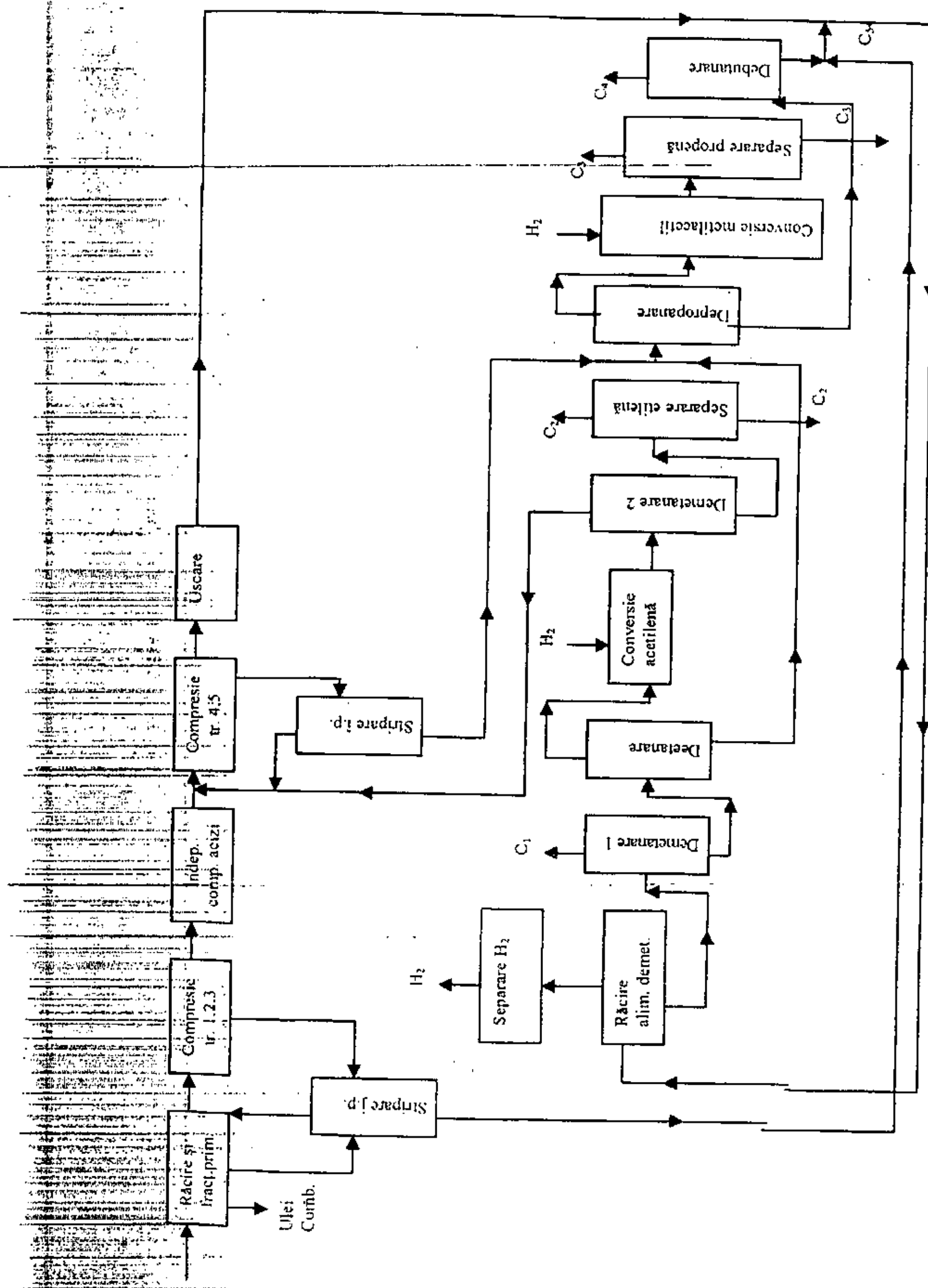


Fig. 2.1.24. Demetanarea în faţă.

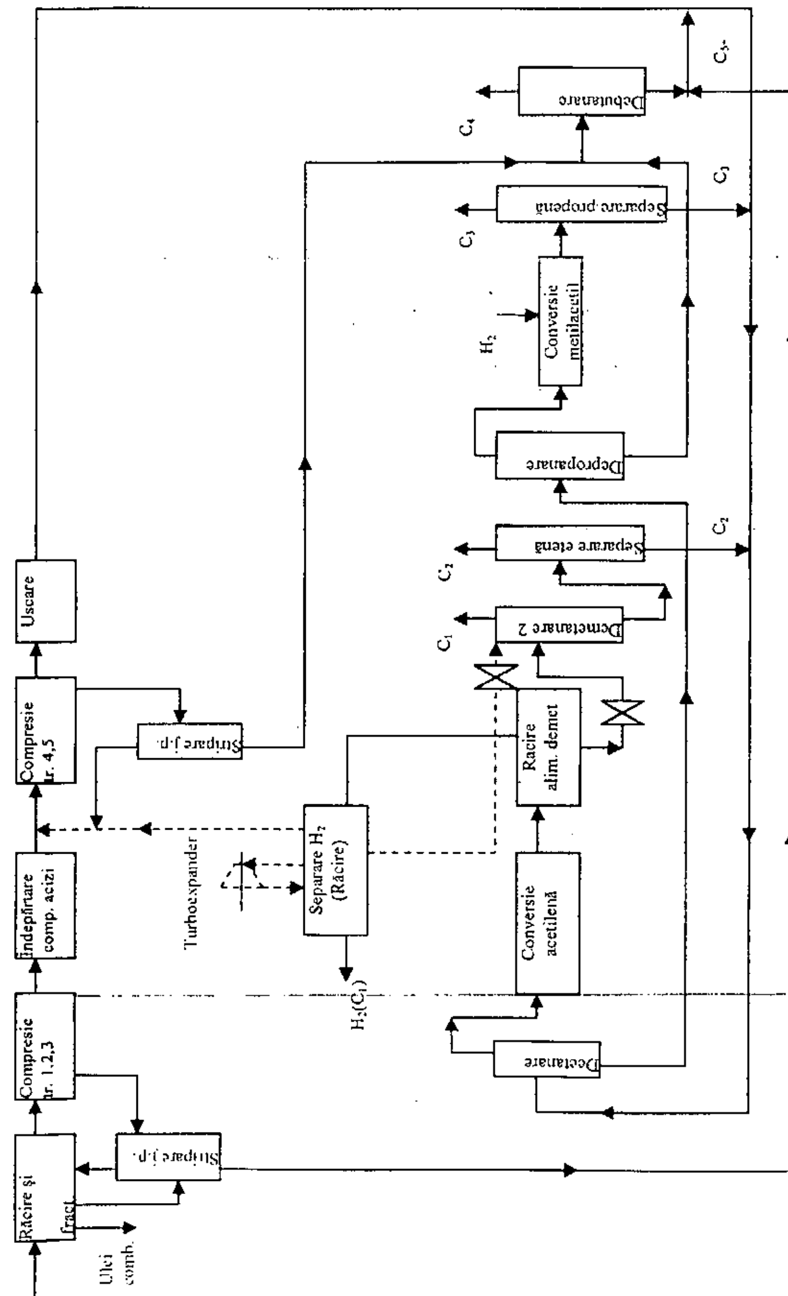


Fig. 2.1.25. Deetanarea în faţă.

C. Depropanarea şi hidrogenare în faţă

În această schemă de fracţionare gazele cracate sunt trimise mai întâi în coloana de depropanare în care se separă la vârf: propanul şi hidrocarburile, mai uşoare, iar la baza coloanei, butanul şi componenţii mai grei.

Produsul de vârf al coloanei de depropanare se comprimă şi se hidrogenează, pentru îndepărtarea acetilenei şi hidrogenarea parţială a metilacetilenei şi propadienei, după care se răceşte, se separă metanul iar produsul de fund se trimite la deetanare. Produsul de vârf al coloanei de deetanare se fracţionează în etenă, produs finit, şi etan care se recirculă la cuptorul de piroliză a etanului.

Produsul de fund al coloanei de deetanare merge la hidrogenare pentru îndepărtare metilacetilenei şi propadienei remanente (după hidrogenare parţială) şi apoi se trimite în coloana de separare a propenei şi propanului, care se recirculă la cuptorul de piroliză a gazelor.

Baza coloanei de depropanare se trimite la separarea, în continuare a fracţiei $C_4 C_5$ şi benzinei de piroliză (vezi figura 2.1.26) [48].

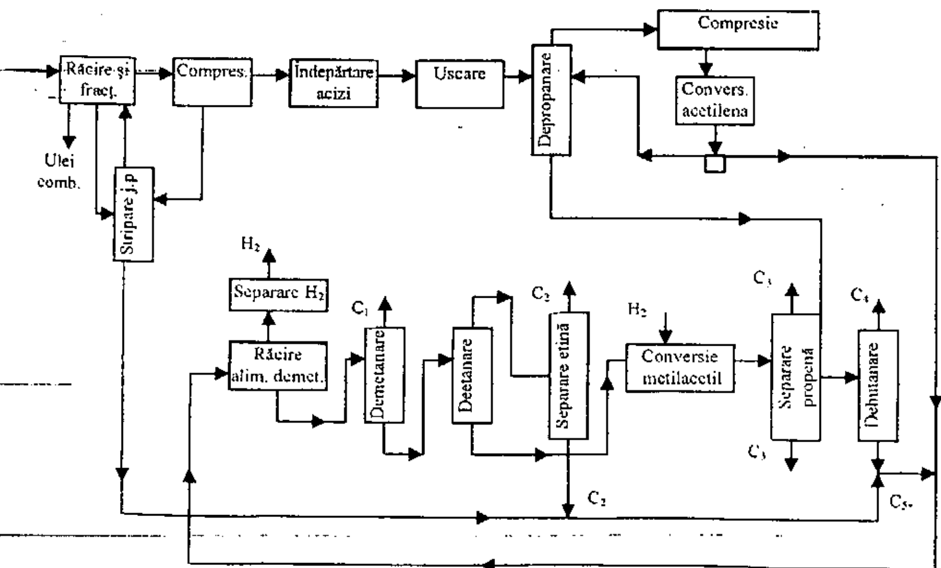


Fig. 2.1.26. Depropanarea în faţă.

Descrierea schemei tehnologice

În figura 2.1.27, se prezintă schema tehnologică a unei instalaţii de piroliză a benzinei, cu **demetanarea în faţă**, din care rezultă succesiunea fazelor de separare a produselor de reacţie [1].

După ieşirea din tuburile de cracare, gazele de reacţie, la o temperatură de 850 °C, sunt răcite brusc la cca. 400 °C (călire), în schimbătoare de căldură de tip special, în vederea opririi reacţiilor de cracare.

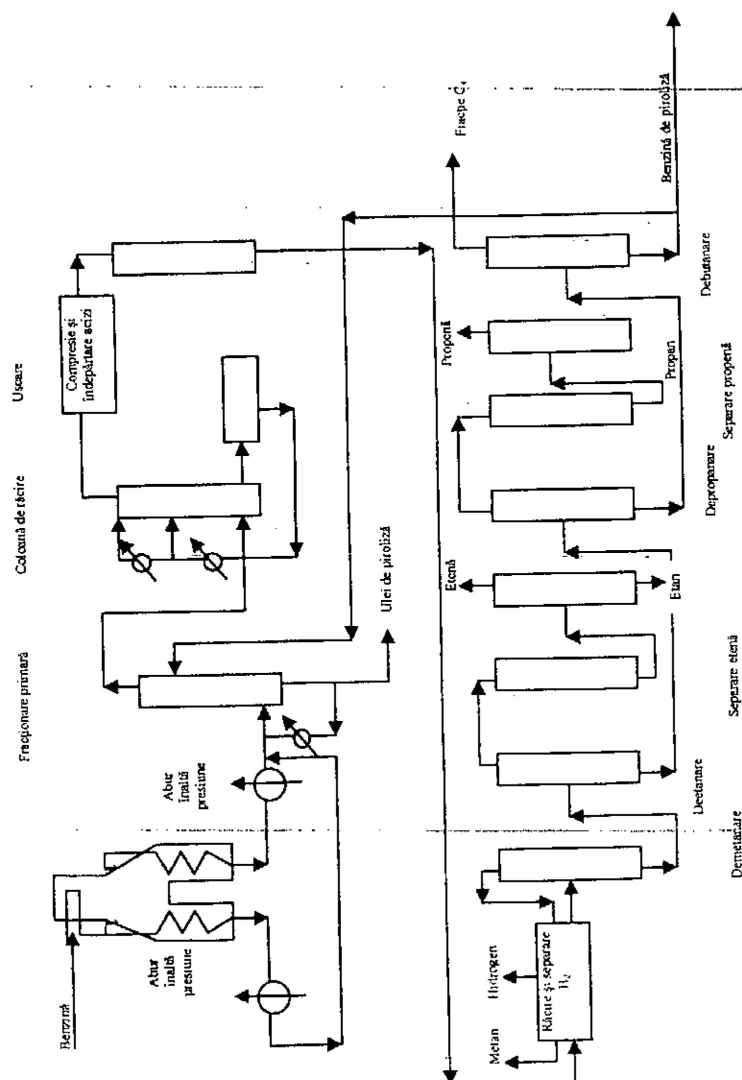


Fig. 2.1.27. Schema tehnologică pentru piroliza benzinei.

În procesul de călire a gazelor se generează abur de înaltă presiune, 120 at, care se utilizează pentru antrenarea turbinelor compresoarelor de gaze, proprii instalației, iar după destindere pentru alte servicii interne [1].

În continuare gazele cracate sunt răcite prin injecție de ulei în conducte (la cca. 200 °C), după care intră în coloana de fracționare unde se separă fracțiunile grele C_{9+} (uleiul greu) de restul gazelor de reacție. La partea superioară a coloanei de separare a fracțiilor grele, gazele sunt răcite în continuare prin spălarea cu benzină, până la 100 °C, după care sunt trecute la coloane de spălare cu apă în care condensează aburul de diluție și benzina din gaze.

Gazele de piroliză, la partea superioară a coloanei de spălare cu apă, au o temperatură de cca. 35 °C și sunt trecute la secția de compresie unde sunt comprimate la 35 atm, cu ajutorul compresoarelor cu cinci trepte.

După cea de-a treia treaptă de compresie gazele se supun spălări în coloană cu o soluție de hidroxid de sodiu pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat și a dioxidului de carbon, după care urmează o spălare cu apă pentru îndepărtarea urmelor de hidroxid de sodiu antrenat, după care sunt introduse în treptele următoare de compresie.

În scopul îndepărtării umidității, gazele cracate comprimate sunt supuse uscării pe site moleculare, a căror regenerare se face cu metanul provenit de la coloana de demetanare.

Răcirea în continuare a gazelor se realizează prin folosirea unor agenți frigorifici de temperaturi scăzute, propenă, etenă și prin schimbul de căldură cu fluxurile reci de etan, metan și hidrogen. Lichidul, separat în diferite trepte de răcire, constituie alimentarea coloanei de demetanare, iar faza gazoasă care alimentează treapta următoare este răcită în continuare până la temperaturi de –160 °C, în vedrea separării hidrogenului de metan.

În coloana de demetanare are loc separarea metanului și a urmelor de hidrogen de etenă și fracțiuni mai grele. Condensarea vaporilor de la vârful coloanei se face cu etenă din ciclul frigorific cu temperatura cea mai coborâtă.

După separarea metanului gazele sunt supuse operației de deetanare (etan + etenă), care se separă la vârful coloanei. Fracția C_{3+} de la baza coloanei de deetanare se trimite în continuare la depropanare (propan + propenă), într-o coloană la baza căreia se obțin fracțiile C_{4+} și superioare.

Fracția etan + etenă, înainte de separare în componenți, este supusă operației de hidrogenare a acetilenei, cu exces de hidrogen, și apoi operației de demetanare secundară, pentru îndepărtarea excesului de hidrogen nereacționat și a metanului conținut în hidrogen. Produsul de bază al coloanei de demetanarea secundară alimentează coloana de separare a etanului de etenă, unde se utilizează principiul pompei termice.

Fracția propan + propenă se hidrogenează selectiv pentru convertirea metilacetilenei și propandienei la hidrocarburile saturate corespunzătoare,

după care se supune operației de deetanare secundară, în vederea îndepărtării unor hidrocarburi mai ușoare formate în timpul hidrogenării (metan, etan).

Amestecul propan + propenă purificat de compuși acetilenici este supus operației de fracționare în două coloane în serie, în vederea separării celor doi componenți constituenți.

Amestecul de hidrocarburi C_{4+} de la baza coloanei de depropanare este supus în continuare operației de debutanare, în care are loc separarea fracției C_4 (i + n butan, butene, butadienă) de benzina de piroliză.

- **Alte compartimente ale instalațiilor de piroliză**

Cu siguranță, cuptoarele de cracare și secțiile rece și caldă de separare ale produselor de reacție dețin ponderea cea mai mare din structura unei instalații de piroliză, dar și alte părți componente, cum sunt: compresoarele, cold-boxul și sistemul de control, au evoluat în timp și au importanța lor.

- **Compresoare**

Compresia gazelor cracate nu reprezintă numai o operație fizică în sine, ci mai cu seamă o fază tehnologică destinată să realizeze, în paralel cu comprimarea și separarea unor contaminanți (compuși cu sulf, dioxid de carbon) și condensatele de apă și fracțiuni mai grele.

Compresoarele propriu-zise au misiunea să ridice presiunea gazelor cracate de la 1,1 – 1,2 atm, presiunea de aspirație la presiunea de 35 – 36 atm, presiunea de refulare necesară separării prin fracționare la temperaturi scăzute a hidrogenului și metanului de etenă [48].

Alegerea tipului de compresor cu piston sau centrifugal este funcție de debitul de gaze și de presiune din aspirație și refulare.

Compresoarele cu piston prezintă dezavantajul unor operații de întreținere și reparații mai laborioase, pe când compresoarele centrifugale au un ciclu de funcționare mai lung (1–2 ani) și nu necesită unități de rezervă.

Compresoarele centrifugale au presiuni de refulare constantă și debit variabil, spre deosebire de cele cu piston care sunt de debit constant și presiune variabilă, motiv pentru care instalațiile de piroliză sunt echipate cu compresoare centrifugale care asigură o flexibilitate sporită la variații ale debitului de gaze provenite din cuptoarele de piroliză. În plus, compensoarele centrifugale pot fi cuplate cu turbine de abur, cu turație variabilă, ceea ce le face apte să vehiculeze debit constant la presiune variabilă, debit variabil la presiune constantă sau debit variabil și presiune variabilă, ceea ce sporește și mai mult flexibilitatea în operare a compresoarelor centrifugale față de cele cu piston.

Capacitatea maximă pe o singură linie de compresoare a crescut în 2010 până la 1.400.000 kg/h etenă provenită din cracarea etanului și 1.200.000 kg/h etenă plus 600.000 kg/h propenă provenite din cracarea

benzinei, nivel atins datorită creșterii puterii sistemului motor până la cca. 80.000 h.p.

În cazul unor măriri de capacitate și modernizări ale instalațiilor de piroliză existente se recurge la înlocuirea rotorului și a motorului de acționare, ceea ce permite creșterea capacității de producție în anumite limite.

Acoperirea rotoarelor cu un strat protector de sacrificare care rezistă până la 315 °C furnizate de Sermatech International și Elliot Company conduce la inhibarea depunerilor de polimeri pe componentele interioare ale compresoarelor [43], ceea ce a făcut să se reducă cheltuielile de întreținere și reparații. Prin aplicarea sistemului de protecție s-a constatat o reducere cu 40% a depunerilor de polimeri pe suprafețele interioare ale compresoarelor de gaze.

- **Recuperarea produselor**

Advanced Recovery System (ARS) este un sistem evoluat de recuperare, patentat de Stone – Webster, Mobil Chemical și Air Products destinat să reducă consumurile energetice și costurile de investiții și să crească recuperarea produselor secundare din gazele cracate.

Inima ARS o constituie o schemă nouă a fazei de demetanare care utilizează deflegmatoare, așa cum se prezintă în figura 2.1.28 [49].

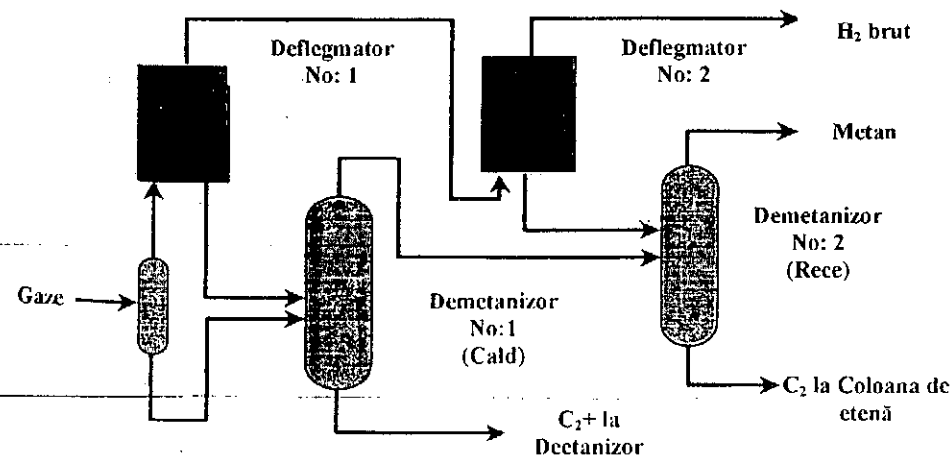


Fig. 2.1.28. Schema de recuperare avansată.

Beneficiile principale ale aplicării schemei ARS sunt: descărcarea sistemului de refrigerare, reducerea debitului de alimentare al coloanei de deetanare, reducerea traficului intern din coloana de separare a etenei și în caz de modernizare a unei instalații face posibilă reutilizarea coloanei de demetanare existente la o încărcare mai redusă.

Deflegmatorul criogenic îndeplineşte funcţia de separare a gazului, fiind confecţionat din plăci subţiri de aluminiu, astfel proiectat încât să asigure transferul de masă în câteva talere de separare, de ordinul a 5 ÷ 15 talere teoretice, în funcţie de compoziţia alimentării.

În figura 2.1.29, se prezintă schema deflegmatorului, cu circulaţia interioară a fluxurilor de produse. [49]

Vaporii circulă în sus prin primul pasaj la temperatura de –35 °C şi sunt răcite prin schimb indirect de căldură cu produsul rece din contracurent şi prin schimbul de căldură cu refrigerentul din pasajul adiacent.

Pe măsură ce fluxul de alimentare urcă, o parte din vapori condensează pe suprafeţele de schimb de căldură. Lichidul format se scurge în jos prin pasajul de alimentare, în contracurent cu vaporii din alimentare, producându-se schimbul de masă dintre vapori şi lichid, astfel încât lichidul se îmbogăţeşte în componenţi mai grei iar vaporii în componenţii mai uşori, prin reevaporare.

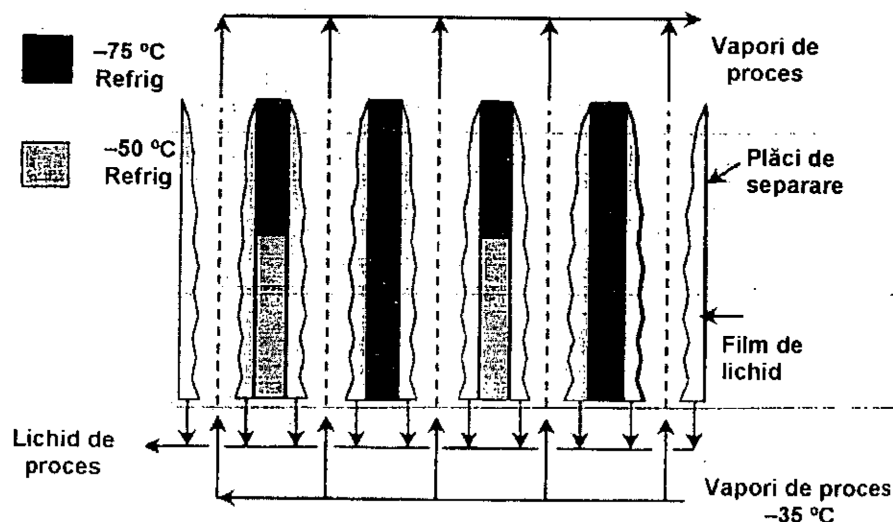


Fig. 2.1.29. Schema deflegmatorului.

Avantajul principal al deflegmatorului constă în îmbunătăţirea procesului tradiţional de distilare prin faptul că îndeplineşte simultan două funcţiuni: de taler de rectificare şi de condensator.

De notat că acest sistem este eficient atunci când se recuperează componenţi grei dintr-un amestec de gaze în care concentraţia substanţelor volatile este mare şi volatilitatea relativă dintre componenţi cheie este mare.

2.1.1.6. Consumuri energetice şi consideraţii economice

- **Consumuri energetice**

Instalaţiile de piroliză ale hidrocarburilor sunt mari consumatoare de energie sub forma unor utilităţi cum sunt: energie electrică, abur de diferite presiuni, apă recirculată pentru răcirea produselor, apă demineralizată pentru cazanele proprii de abur, combustibili gazoşi şi lichizi pentru cuptoare etc.. Un consumator important de energie îl reprezintă sistemele de refrigerare la temperaturi scăzute, care foloseşte două scheme diferite: frigul cu etenă şi frigul cu propenă (sau propan – propenă), fiecare putând genera între 2 şi 5 temperaturi diferite [18].

Propena se utilizează pentru răcirea produselor din intervalul +25 °C până la –40 °C şi etena între –40 °C şi –100 °C, prin compresie în trepte, între 1600– 2000 kPa, urmate de destinderi ale agenţilor de refrigerare, în scopul atingerii temperaturilor scăzute, necesare coloanelor de fracţionare.

Schema tehnologică include răcirea şi condensarea etenei cu agentul frigorific propenă iar acesta din urmă, după compresie este răcită cu apă de răcire.

Consumurile curente de energie, exprimate în J/kg de etenă variază în funcţie de materia primă utilizată, astfel:

Materia primă	*Consum energetic, J/kg*
Etan	14.500
Propan	16.500
Benzină	21.000
Motorină	25.000

Consumurile sunt aproximative deoarece schema de flux şi distribuţia produselor nu este definită, dar sunt suficient de reprezentative pentru calcule preliminare estimative energetice.

Cel mai mare consum energetic îl reprezintă arderea combustibililor în cuptoarele de cracare, de unde rezultă şi necesitatea recuperării căldurii gazelor arse prin producerea de abur în TLE (schimbătoarele de căldură amplasate la ieşirea gazelor din cuptor) şi prin schimbătoarele de căldură instalate pe fluxurile de produse. O reducere de 1500 – 1800 J/Kg se poate atinge prin preîncălzirea aerului de combustie necesar arzătoarelor, utilizarea unor fierbătoare recuperatoare de căldură şi pompe termice.

- **Evaluarea investiţiei**

Pentru o instalaţie nouă de piroliză, se poate considera o valoare de investiţie de 1000 euro per tona de etenă, în timp ce valoarea utilităţilor din afara limitei bateriei se ridică la 350 – 400 euro per tona de etenă.

În cazul altor instalaţii petrochimice se poate lua în consideraţie următoarele valori de investiţii, pentru unităţi noi:

– LDPE	560 euro / tonă
– HDPE	700 euro / tonă
– EO/MEG	750 euro/tonă

Pentru instalații scoase din funcțiune, valoarea echipamentelor considerate ca fier vechi, poate fi estimată la 5% din valoarea de înlocuire (unitate nouă).

În condițiile 2010, prețurile de piață ale materiilor prime și produselor finite, sunt prezentate mai jos, în tabelul 2.1.27:

Tabelul 2.1.27

Materii prime	Euro/t	Produse din piroliză	Euro/t
Benzină(nafta)	223		
Etan lichid	188	Etenă	600
Etan gaz	173	Propenă	600
Propan	700	Fr C_4	377
Fracție C_4	375	Benzen	300
Rafinat	380	Toluen	450
Gazolină	235	Xileni	550
		Ulei de piroliză	235
		Benzină de piroliză	430
		Gaze combustibile	247
		Hidrogen	80

Dacă luăm în seamă condițiile de recesiune economică instalată pe plan mondial și prețul foarte scăzut al petrolului, credem că prețurile mai sus menționate sunt conjuncturale și că acestea se pot modifica pe termen mediu, în sensul creșterii lor.

2.1.2. PROCEDEE TERMO-CATALITICE PENTRU FABRICAREA OLEFINELOR INFERIOARE

2.1.2.1. Procedeu de piroliză catalitică (CPP)

Producția de etenă și propenă este crucială pentru industria petrochimică, astfel că orice dezvoltare de procedee în domeniul obținerii etenei și propenei care apelează la resurse regenerabile și fracțiuni petroliere mai grele, este binevenită.

Sursele credibile arată că resursele mondiale de petrol dovedite și recuperabile se ridică la 310 miliarde tone, pe când cele neconvenționale, inclusiv țițeiurile foarte grele asfaltoase și șisturile bituminoase ajung la 600 miliarde de tone. Multe dintre țările mari producătoare de petrol au atins vârful extracției SUA, Rusia, Anglia, Norvegia, România, iar țările din Golful Persic îl vor atinge în 2012 – 2015. În astfel de condiții, rafinăriile de petrol se vor confrunta cu necesitatea adaptării proceselor tehnologice pentru prelucrarea unor țițeiuri mai grele și cu fracțiuni ușoare mai puține, inclusiv nafta, destinată producției de olefine.

Cererea de etenă și propenă se află în continuă creștere, în timp ce așa cum am expus mai sus pe piață se resimte o lipsă de nafta ca urmare a faptului că ponderea volumului de petrol greu extras disponibil a crescut, în raport cu țițeiurile ușoare, bogate în benzine. Din această cauză, în ultima decadă, s-au dezvoltat noi tehnologii, capabile să valorifice fracțiunile grele de petrol direct la hidrocarburi olefinice.

Una dintre aceste tehnologii este și „Catalytic Pyrolysis Process – CPP relativ recent dezvoltat și comercializat de RIPP – Institutul de Cercetări în Procesarea Petrolului din Beijing, China. CPP este cea mai recentă dezvoltare a RIPP, din familia FCC (cracare catalitică în strat fluidizat), MGG (Maximum Gas și Gasolină) și MIO (Maximum Isoolefine), toate urmărind să valorifice la maximum fracțiunile grele din seria VGO (motorine de distilare în vid).

Procedeul CPP conduce la obținerea directă a cca 20% etenă și 25% propenă din fracțiuni petroliere grele [50]

SHAW Stone – Webster Engineering din Anglia este singurul licențiat abilitat să ofere procedeul CPP în afara teritoriului Chinei, dată fiind bogata experiență a acestei companii în domeniul ingineriei instalațiilor de tipul cracarii catalitice in strat fluidizat.

În procedeele de piroliză clasice, reacțiile se desfășoară în principal prin mecanisme radicalice care conduc la formarea etenei ca produs principal, în timp ce cracarea catalitică se bazează pe mecanismul fundamental de β– sciziune, care conduce la randamente preponderente de propenă și butene.

Moleculele de hidrocarburi, în prezența centrilor activi de pe suprafața catalizatorului favorizează formarea ionului carbenium la atomul de carbon secundar sau terțiar, iar ruperea lanțului se produce în poziția β față de ionul de carbenium, ceea ce favorizează formarea olefinelor C_3 și C_4.

RIPP a reușit să dezvolte un catalizator capabil să favorizeze ambele mecanisme: prin radicali liberi și prin ioni de carbenium și în plus, catalizatorul are o distribuție corespunzătoare a centrilor activi cu dimensiuni ale porilor de absorbție care să asigure reacțiile secundare de cracare a olefinelor C_5 – C_{12} în produse din domeniul benzinelor care conduc la formarea de olefine inferioare. De fapt, catalizatorul CPP patentat de RIPP are un raport mai ridicat între centri acizi Lewis/Brönsted, comparativ cu catalizatorii standard pentru FCC, ceea ce face să crească randamentul în etenă.

Noul catalizator dezvoltat de SINOPEC – RIPP posedă excelente proprietăți de stabilitate hidrotermală și rezistență la atriție și reduce energia de activare necesară procesului, ceea ce face ca reacțiile de cracare să se producă la temperaturi mai mici comparativ cu procedeul standard de piroliză a hidrocarburilor.

Cu îndelungate eforturi, cercetătorii au ajuns la o combinație a catalizatorilor zeolitici de tip Y cu ZSM – 5 și prin modificarea acestora cu metale alcalino – teroase (PMZ), pe suport de quarț, ca material inert [51].

O comparaţie între randamentele în olefine obţinute prin procedeul CPP şi procedeul clasic de piroliză cu abur (Steam Cracking – S.C.) se prezintă în tabelul 2.1.28 [50].

Tabelul 2.1.28

Comparaţia randamentelor CPP/S.C.

	Procedeul	CPP	SC
1	Materia primă	70% V90+30%VTB	AG0
2	Temp.de reacţie °C	620	800
3	Randamente % gr		
	Etenă	24,29	31,30
	Propenă	14,70	15,21
	Butene	6,77	5,49
	Butadienă	2,40	5,00
4	Hidrocarburi aromatice în benzină % gr		
	Benzen	4,60	37,75
	Toluen	16,56	14,85
	Xileni	23,73	2,92
	Stiren	1,09	3,55

Examinând datele prezentate în tabelul 2.1.28, se constată obţinerea unui randament ceva mai ridicat în etenă prin procedeul de cracare termică cu abur (SC), comparativ cu piroliza catalitică (CPP), dar cu menţiunea că materia primă folosită în procedeul de piroliză catalitică este mai grea iar temperatura de reacţie este cu mult mai scăzută.

Condiţiile tipice de operare ale procedeului CPP sunt prezentate în tabelul 2.1.29 [50].

Tabelul 2.1.29

Condiţii standard de operare CPP

A. Condiţii de operare	Valoarea		
Temperatura de reacţie	560 – 670 °C		
Temperatura de regenerare	700 – 760 °C		
Timp de reacţie	1 – 3 sec		
Raport abur/alimentare	0,3 ÷ 0,5 gr/gr		
Raport catalizator/alimentare	15 ÷ 25 gr/gr		
B. Regim de operare			
C.P.P-1: -Severitate redusă 560 °C -Raport abur/alimentare: 0,3	Etena: 9,77% g Propena: 24,60% g Butene: 13,19% g		
C.P.P-2: -Severitate medie 600 °C -Raport abur/alimentare:0,37	Etena: 13,71% g Propena: 21,45% g Butene: 11,34% g		
C.P.P-3: - Severitate maximă 650 °C - Raport abur/alimentare: 0,5	Etena: 20,37% g Propena: 18,23% g Butene: 7,52% g		
C. Produse obţinute % g	CPP-1	CPP-2	CPP-3
H2S	0,08	0,08	0,08
C_2 minus	17,73	26,50	37,48
C_3, C_4	43,97	36,86	28,72
C_5 +nafta	17,94	17,76	14,96
LCO	11,82	9,05	8,00
cocs	8,46	9,75	10,76
Total	100,00	100,00	100,00

Procedeul CPP a fost testat la scară industrială în perioada octombrie 2000 – ianuarie 2001 de către Petro China Daqing Refining and Chemical Co, pe o instalaţie de Cracare Catalitică Adâncă (DCC) modernizată, perioada în care au fost culese datele experimentale prezentate în tabelul 2.1.29.

În scopul optimizării prelucrării petrolului ca materie primă petrochimică, o combinaţie între cracarea termică la presiune scăzută cu abur - piroliza (S.C.) şi procedeul de piroliză catalitică (CPP) este cea mai fericită combinaţie pentru rentabilizarea unei rafinării petrochimice integrate, aşa cum rezultă din figura 2.1.30.

Eficienţa economică a integrării, în cazul unei instalaţii CPP cu capacitatea de 500 000 t/an etenă şi a unei instalaţii de piroliză clasică cu o capacitate de 1 000 000 t/an etenă se reflectă în obţinerea unui profit net anual mai mare cu 25%, faţă de utilizarea singulară a procedeului de piroliză standard.

2.1.2.2. Conversia metanolului

Procedeul MTO (Methanol to Olefins)

Procedeul de obţinere a olefinelor prin conversia metanolului a fost studiat încă din 1956 utilizând mai cu seamă catalizatori zeolitici, începând cu erionit, apoi chabazit, ZSM – 35 şi nu de mult ZSM – 5, dezvoltat de Mobil, în procedeul MTO, metanol la olefine. [51]

În domeniul cercetărilor destinate conversiei metanolului sunt active următoarele companii: Exxon Mobil Chimical, UOP şi Norsk Hydro.

Experimentările efectuate de UOP şi Norsk Hydro au avut loc în Norvegia pe un pilot cu o capacitate de 500 kg/h alimentare cu metanol.

Un procedeu românesc MTO a fost brevetat şi de ZECASIN – Bucureşti, procedeu care a fost vândut de ZECASIN Grupului CASALE din Elveţia, în anul 2000, în regim de exclusivitate şi lui Exxon Mobile, în regim de neexclusivitate.

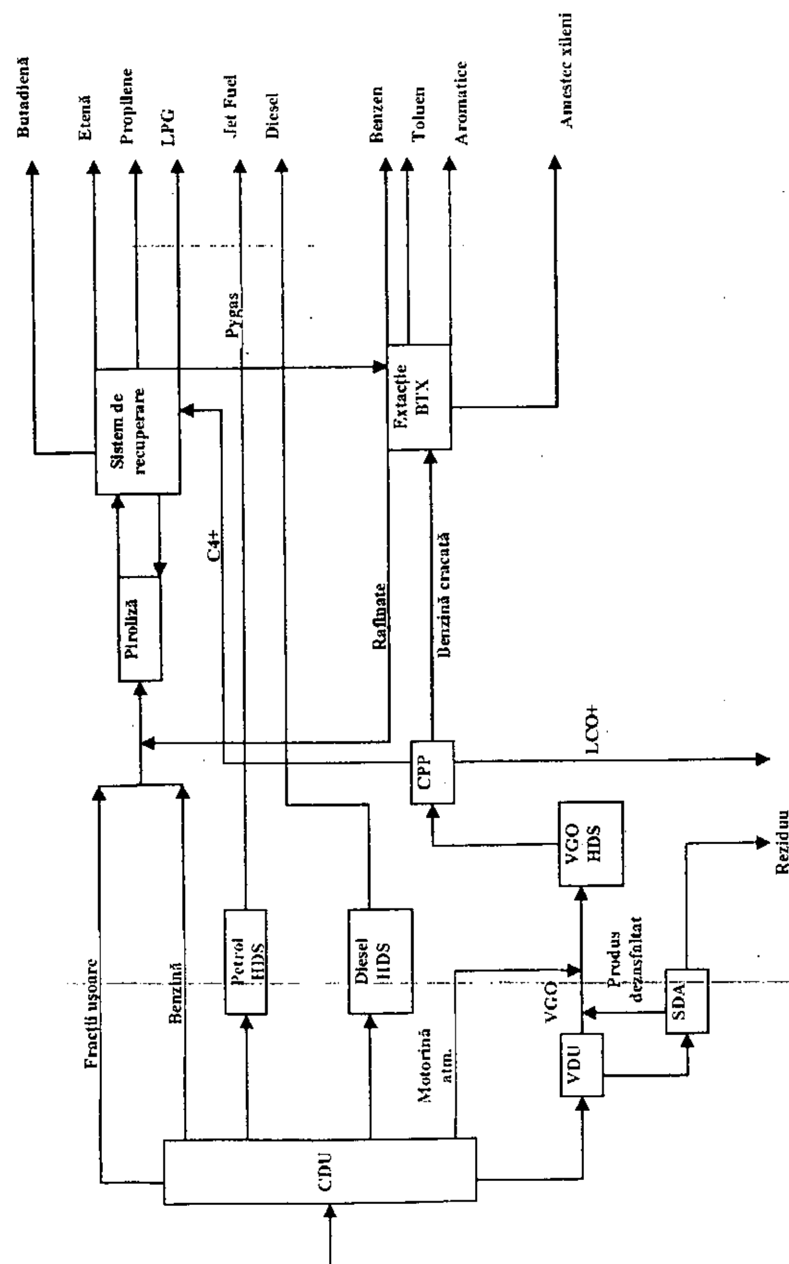


Fig. 2.1.30. Integrare rafinărie – petrochimie: CDU – Distil. atm.; VDU – Distil. vid; HDS – Hidrodesulfurare; VGO – Motorină de vid; CPP – Piroliză catalitică.

• Experimentările procedeului ZECASIN au fost efectuate în perioada 1991 – 1994 pe un pilot cu o capacitate de 300 kg/h metanol, proiectat de IPROCHIM București (secția polimeri: Ivănuș Gh., Crețoiu Lucia, Stan T. Și Breiner A.), cu reactor și regenerator cu strat fluid, cu funcționare continuă și realizat la Brazi – Ploiești – România, așa cum se prezintă în figura 2.1.31, patent S.U.A.nr. 6710218 B1, 3 martie 2004 [56].

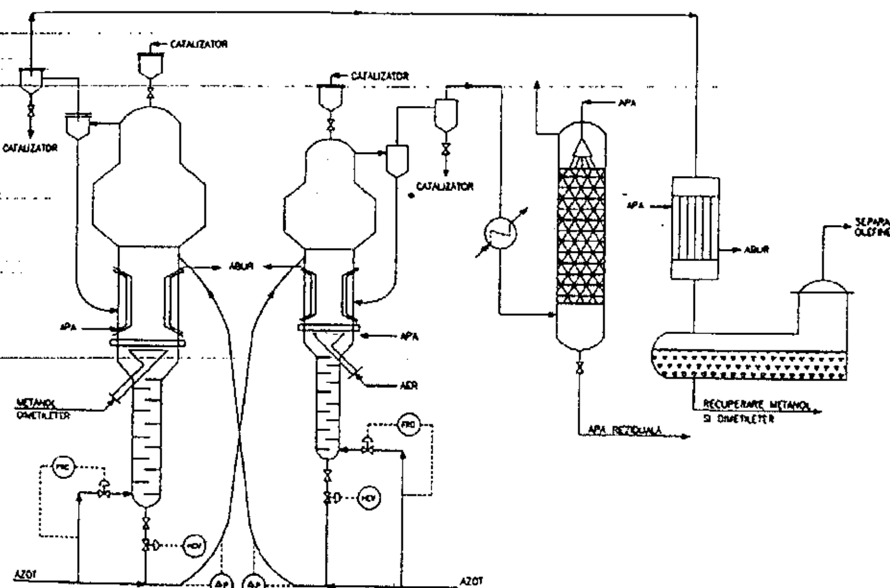


Fig. 2.1.31. Instalație de conversie a metanolului în olefine.

Schema conversiei metanolului în olefine inferioare presupune o succesiune de reacții care conduc la dimetileter ca produs intermediar, care apoi se descompune în olefine.

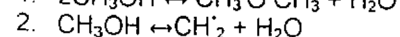
Un model cinetic, care ia în cosiderație 27 de reacții și date experimentale obținute pe un catalizator modificat MgH – ZSM -5, a fost publicat de R. Mihail și colaboratorii [53].

Reacțiile chimice se pot clasifica în următoarele categorii principale [52]:

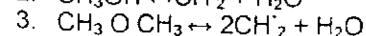
A. *Conversia compușilor oxigenați la dimetileter și apă*



1. $2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$

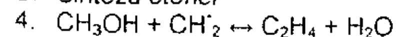


2. $CH_3OH \leftrightarrow CH^{\cdot}_2 + H_2O$ $\quad k = 8,9 \cdot 10^5 \exp(-8095/T)$ l/s

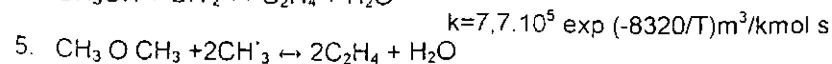


3. $CH_3OCH_3 \leftrightarrow 2CH^{\cdot}_2 + H_2O$

B. *Sinteza etenei*



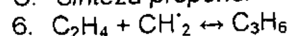
4. $CH_3OH + CH^{\cdot}_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$



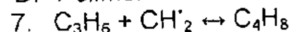
$k=7,7.10^5 \exp(-8320/T) m^3/kmol\ s$

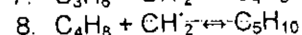
5. $CH_3OCH_3 + 2CH^{\cdot}_3 \leftrightarrow 2C_2H_4 + H_2O$

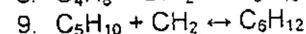
C. Sinteza propenei


6. $C_2H_4 + CH^{\cdot}_2 \leftrightarrow C_3H_6$ $k= 850 \exp(5.865/T) m^3/kmol\cdot s$

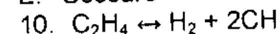
D. Polimerizare

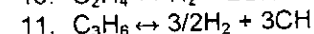

7. $C_3H_6 + CH^{\cdot}_2 \leftrightarrow C_4H_8$

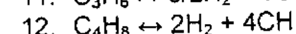

8. $C_4H_8 + CH^{\cdot}_2 \leftrightarrow C_5H_{10}$ $k= 21{,}68 \exp(-4050/T) m^3/kmol\ s$

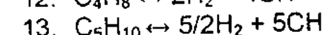

9. $C_5H_{10} + CH_2 \leftrightarrow C_6H_{12}$

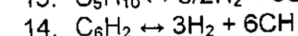
E. Cocsare


10. $C_2H_4 \leftrightarrow H_2 + 2CH$

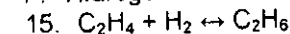

11. $C_3H_6 \leftrightarrow 3/2H_2 + 3CH$

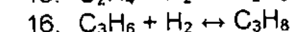

12. $C_4H_8 \leftrightarrow 2H_2 + 4CH$ $k= 3{,}6510^5 \exp(-11500/T) l/s$

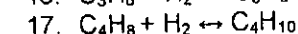

13. $C_5H_{10} \leftrightarrow 5/2H_2 + 5CH$

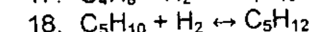

14. $C_6H_2 \leftrightarrow 3H_2 + 6CH$

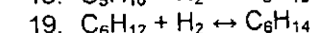
F. Hidrogenare


15. $C_2H_4 + H_2 \leftrightarrow C_2H_6$


16. $C_3H_6 + H_2 \leftrightarrow C_3H_8$


17. $C_4H_8 + H_2 \leftrightarrow C_4H_{10}$ $k=1{,}84 \cdot 10^5 \exp(-9750/T) m^3/kmol \cdot s$


18. $C_5H_{10} + H_2 \leftrightarrow C_5H_{12}$


19. $C_6H_{12} + H_2 \leftrightarrow C_6H_{14}$

Pe baza datelor experimentale s-a calculat variația concentrației produselor de conversie în funcție de timpul de contract, pe catalizator SAPO – 34, prezentat în figura 2.1.32 [52].

Din examinarea curbelor prezentate în figura 2.1.32 rezultă:

- Concentrația olefinelor are o valoare maximă în limitele 1 – 2,5 s, pe când concentrația cocsului şi a parafinelor creşte continuu.
- Cea mai recomandată zonă pentru operarea conversiei metanolului în reactoare de tipul stratului fluid pare să fie 1 ÷ 2,5 s, în funcție de temperatura de reacție.
- Un strat de catalizator cu înălțimea de 1,5 m, în stare staționară şi cu o înălțime de cca. 3 m în stare fluidă, la un timp de staționare de 2 – 3 s este suficient pentru conversia totală a metanolului.

Procedeul MTO elaborat de UOP/Hydro utilizează un catalizator foarte selectiv de tipul sitelor moleculare: metalo-alumino-fosfat, MTO – 100, care are la bază SAPO – 34.

Produsele principale rezultate din conversia metanolului pe catalizatorul mai sus menționat [51] sunt etena şi propena, dar, catalizatorul se dezactivează rapid prin depunerea de cocs. O alternativă de catalizator este ZSM – 5,cu pori de dimensiune medie, dar în acest caz produsul principal devine propena, şi se formează cantități însemnate de C_5+ şi aromatice ca produse secundare, cu toate că dezactivarea catalizatorului este mai lentă [51].

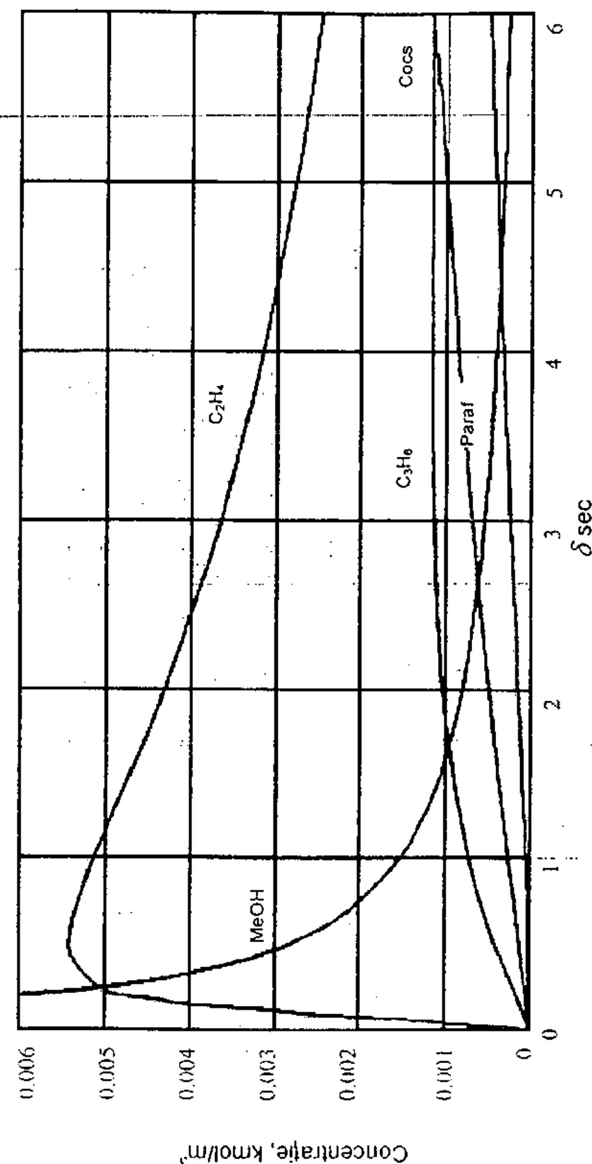


Fig. 2.1.32. Variația concentrației produselor cu timpul de contact.

• În procedeul UOP/Hydro, timpul de reacţie este foarte scăzut iar temperatura în stratul fluidizat variază între 350 şi 600 °C şi presiunea între 0,1 şi 0,3 MPa. Produsele oxigenate sunt reciclate în reactor iar gazele de reacţie sunt supuse fracţionării pentru separarea etenei şi propenei.

Conversia metanolului este 100% iar selectivitatea la etenă este 40% şi la propenă tot 40%.

Perspectivele industrializării procedeului MTO depind de conjunctura pieţei, de preţul metanolului, comparativ cu preţul naftei destinată obţinerii olefinelor prin cracarea termică la presiune scăzută.

Dacă luăm în calcul şi rezervele cunoscute de gaze naturale care sunt mai mari decât cele de petrol, şansele dezvoltării procedeului MTO devin posibile pe termen mediu.

Într-un proiect comun „Total Petrochemicals/UOP Olefin cracking process" [55] se comunică obţinerea unor randamente ridicate în etenă + propenă cuprinse între 85 şi 90% la un raport etenă/propenă mai mare de 1,5.

În această comunicare [55] MTO este considerat ca o parte a unui proces în două trepte prin care metanul sau cărbunele sunt convertite în metanol prin tehnologiile consacrate în industrie, urmată de conversia metanolului la olefine.

Schema de flux a procedeului MTO se prezintă în figura 2.1.33, fiind similară într-o primă analiză cu o combinaţie a grupului de reacţie regenerare dintr-o instalaţie de cracare catalitică – FCC şi secţia de separare a unei instalaţii de piroliză;

Conversia metanolului în olefine este un proces chimic exoterm astfel încât căldura degajată se poate recupera prin schimb de căldură cu alte fluxuri tehnologice. Metanolul se transformă în prima etapă în DME – dimetileter ca produs intermediar, după care acesta se deshidratează la etenă şi propenă.

Reactorul este operat în fază de vapori, la temperaturi cuprinse între 350 şi 550°C şi presiune între 1 şi 3 bar.

Materia primă poate fi metanol distilat sau metanol brut rezultat într-o anumită fază de sinteză a acestuia.

După recuperarea produşilor oxigenaţi, gazele de reacţie sunt trimise în secţia de fracţionare şi purificare, din care se obţine etena, propenă şi fracţie C_4.

Pentru o producţie de 600.000 t/an olefine inferioare: etenă şi propenă, în raport 1/1, la un timp de funcţionare anual de 340 de zile, se prezintă în continuare bilanţul de materiale [60]

- *Materie primă*

  Metan 4.200.000 Nm^3/zi din care se obţine: 5204 t/zi metanol

Fig. 2.1.33. Schema de flux a unei instalaţii MTO – UOP /Hydro.

- *Produse finite* t/zi
  Etenă 882
  Propenă 882
  Fracție butene 272
  Hidrocarburi C_{5+} 100
  Gaze combustibile 88
  Apă și alte produse 2980
  (CO, Cocs etc.)
  Total **5204**

Așa cum se poate ușor constata, din proces rezultă mai mult de jumătate apă, provenită din structura metanolului.

Instalația MTO poate fi amplasată la distanță, lângă sau chiar integrată cu fabrica de metanol, în funcție de condițiile locale. De regulă metanolul se amplasează lângă sursele de gaze naturale iar MTO lângă piața consumatoare de ofeline sau a derivatelor acestora.

În cazul în care produsele petrochimice sunt destinate exportului atunci este preferabil să se transporte metanolul în vase pe cale maritimă sau fluvială la unitatea de MTO, aflată în apropierea pieței de consum.

- Într-o lucrare [54] prezentată în octombrie 2006, cercetători din China au prezentat rezultatele experimentărilor începute în august 2004 pentru conversia metanolului la olefine, procedeul DMTO și finalizate în decembrie 2005.

Rezultatele principale ale experimentărilor după 1150 ore de funcționare pe un pilot de industrie au fost foarte promițătoare astfel:

- conversia metanolului: 99,83%
- selectivitatea (fără includerea apei și cocsului)
  - etenă:40,07%
  - propenă:39,06%
  - fracție C_4:11,08%

O comparație a compoziției produselor de reacție obținută prin procedeul DMTO și cracarea termică la presiune scăzută a benzinei se prezintă în tabelul 2.1.30.

Se remarcă obținerea unor randamente mai ridicate în etenă și mai cu seamă în propenă, prin procedeul DMTO, comparativ cu piroliza benzinei.

La numai 6 ani după începerea cercetărilor, în data de 14 septembrie 2010, CB&I a comunicat punerea în funcțiune a primei instalații industriale care utilizează procedeul DMTO brevetat de SYN Energy Technology Co Ltd. și Lummus Technology, la Baotou, în China.

Instalația este proprietatea China Shenhna Coal și Chemical Company Ltd. China și are o capacitate de 600.000 t/an olefine (etenă și propenă), iar specificația de calitate a produselor a fost atinsă în mai puțin de 72 de ore de la introducerea metanolului în unitate.

SYN, cu sediul la Dalian, China, este o societate mixtă, controlată de DICP. Dalian Institute of Chemical Physics, aparținând Academiei de Științe din China, iar CB&I este o companie de inginerie și construcții din domeniul petrol-petrochimie.

Tabelul 2.1.30

Comparația distribuției de produse DMTO – Piroliză benzină

Compoziția	DMTO %mol	Piroliza Benzina(% mol)
H_2	2,06	14,13
CO	0,30	0,18
H_2S	–	0,03
CH_4	3,01	23,68
C_2H_2	0,002	0,45
C_2H_6	0,67	6,41
C_2H_4	38,10	31,69
C_3H_6	24,83	9,44
C_3H_4	0,0002	0,46
1,3 C_4H_8	0,118	1,65
C_4H_6	0,014	–

2.1.2.3. Deshidratarea alcoolului etilic

Alcoolul etilic este cunoscut și produs din cele mai vechi timpuri fiind compusul de bază al băuturilor alcoolice, sub multiple forme de prezentare comercială.

Alcoolul etilic se obține în mod curent prin fermentația materiilor prime care conțin hidrații de carbon, cum sunt: zahăr, amidon și substanțele celulozice.

1) În grupa materiilor prime care conțin zahăr sunt incluse: trestia de zahăr, sfecla de zahăr, melasa și fructele.

2) În grupa amidonului intră: porumbul, cartofii, grâul, orzul și secara

3) În grupa celulozei intră: lemnul, resturile vegetale și soluția de sulfit de la măcinarea pulpei de celuloză.

Materiile prime din grupa A pot fi convertite direct în alcool pe când cele din categoria B trebuie mai întâi hidrolizate în zahăr fermentabil cu ajutorul enzimelor de malț iar cele din grupa C, după hidrolizarea celulozei, se convertesc în zaharuri prin acțiunea acizilor minerali.

După obținerea soluțiilor de zaharuri, acestea se convertesc la alcool etilic prin fermentare cu ajutorul enzimelor de drojdie [57].

Fermentația alcoolică a zaharurilor se face în prezența ciupercilor microscopice din drojdia de bere – Saccharamyces cerevisiae.

Reacția care are loc la fermentația unui zahar, spre exemplu a glucozei, decurge după ecuația globală a lui Gay Lussac:



$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

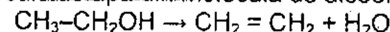
Producția de alcool etilic prin fermentație depinde în mare măsură de disponibilitatea recoltei de produse agricole, fiind în competiție cu asigurarea hranei unei populații în creștere, cu zone tradiționale subnutrite din Africa și Asia.

Consumurile specifice de materii prime agricole per tona de alcool etilic sunt de altfel destul de ridicate: 3,5 t de porumb, 15,5 tone de cartofi și cca.

5 tone de lemn uscat, comparativ cu cca. 3 tone de nafta per tona de etenă, din care rezultă însă şi alte produse secundare valorificabile.

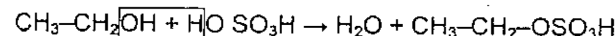
Cu toate acestea, odată cu folosirea alcoolului etilic drept carburant în motoarele cu ardere internă şi cu scăderea rezervelor de petrol în special al tipurilor de petrol uşor, producţia de alcool etilic a căpătat o dezvoltare însemnată, mai cu seamă în ţările cu vegetaţie bogată, din America de Sud şi Asia de Sud-Est. Astfel, producţia de alcool etilic de fermentaţie a crescut de 10 ori în 1990 faţă de 1980 [57] şi s-a dublat în 2010 faţă de anul 1990.

Fabricarea etenei din alcoolul etilic presupune eliminarea unei molecule de apă din molecula de alcool etilic

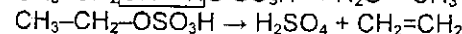


$$CH_3–CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Eliminarea apei se poate face prin încălzire cu un acid tare, ca de ex. acid sulfuric, acid fosforic, sulfat acid de potasiu, operaţie în cursul căreia se formează un ester, sulfatul acid de etil, care la 170°C se descompune: [59]



$$CH_3–CH_2\boxed{OH + H}O\,SO_3H \rightarrow H_2O + CH_3–CH_2–OSO_3H$$



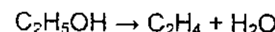
$$CH_3–CH_2–OSO_3H \rightarrow H_2SO_4 + CH_2{=}CH_2$$

În acest mod, acidul sulfuric se regenerează şi poate să reacţioneze în continuare.

Eliminarea apei din molecula de alcool etilic se poate face şi prin cataliză eterogenă, prin trecerea vaporilor de alcool etilic, la temperatura de 300 – 400°C, peste oxid de aluminiu, silicat de aluminiu sau oxid de toriu [59].

În anii 60' alcoolul etilic era deshidratat la etenă în reactoare tubulare, prin ţevile căruia, umplute cu catalizator (alumină) se treceau vaporii de materie primă. Ţevile reactoarelor tubulare erau încălzite cu dowtherm pentru asigurarea căldurii necesare reacţiei endoterme de deshidratare a alcoolului etilic. Capacitatea proiectată nu depăşea 30.000 t/an etenă, fiind necesară decoxarea timp de o săptămână a catalizatorului după fiecare 3 săptămâni de operare.

Pe cale industrială deshidratarea acoolului etilic poate decurge potrivit reacţiei:



$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

Se pot utiliza catalizatori: alumină activată şi acid fosforic pe suport de cocs, procedeu care a fost dezvoltat de Scientific – Design încă din 1960 prin utilizarea unui catalizator, denumit Syndol [57]. Deshidratarea are loc în reactoare cu strat fix de catalizator, la o temperatură de cca. 400 °C (vezi figura 2.1.34).

Reactorul lucrează în sistem adiabatic, reacţia de deshidratare fiind endotermă, gazele de reacţie se răcesc pe măsură ce se apropie de ieşirea din stratul de catalizator, astfel că este nevoie ca acestea să fie readuse la temperatura de reacţie, prin reîncălzire în serpentinele cuptorului.

La ieşirea din reactor, gazele de reacţie conţin etenă, apă şi cantităţi reduse de alcool etilic netransformat, metan, etan, propenă, butene, acetaldehidă şi dietileter.

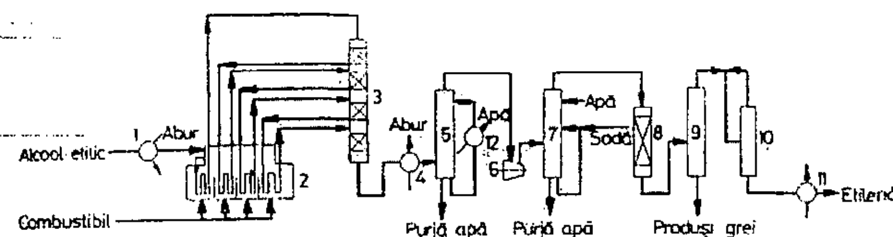


Fig. 2.1.34. Schema simplificată pentru deshidratarea alcoolului la etenă (tehnologia Halcon – SD):

1 – evaporator alcool; 2 – cuptor preîncălzire; 3 – reactor; 4 – recuperator abur; 5 – coloană răcire bruscă; 6 –compresor gaze; 7 – coloană spălare cu sodă; 8 – uscător; 9 – coloană de etenă; 10 – coloană de stripare; 11 – recuperator de căldură; 12 – răcitor.

Urmează recuperarea căldurii din gazele de reacţie prin generare de abur, îndepărtarea apei de reacţie, a alcoolului etilic nereacţionat şi o parte dintre componenţii organici.

Gazele de reacţie sunt comprimate şi trimise în coloana de spălare cu apă pentru îndepărtarea restului de produse organice şi apoi separarea etenei cu concentraţia de 98% g.

Pentru a se obţine etenă grad polimerizare, 99,9% g este necesară purificarea avansată a acesteia cu sisteme de frig înaintat, la temperaturi scăzute şi presiuni moderate.

Procedeul de deshidratare a alcoolului etilic în pat fix a fost folosit în unele instalaţii din India, Australia, Pakistan şi Brazilia. Procesul necesită valori ridicate de investiţii din cauza reactoarelor în strat fix (5 reactoare pentru o capacitate de 60.000 t /an etenă) şi a modalităţii în care se aduce aportul de căldură în straturile fixe de catalizator.

Într-un alt procedeul dezvoltat de Lummus se folosesc reactoare cu catalizator în strat fluidizat, asa cum se prezintă în figura 2.1.35 [57].

Căldura de reacţie se asigură prin circulaţia catalizatorului cald din regenerator, unde are loc arderea cocsului de pe suprafaţa catalizatorului cu aer, similar cu sistemul aplicat în instalaţiile de cracare catalitică în strat fluidizat FCC.

În plus, procedeul permite obţinerea unei etene cu concentraţia de 99,9%gr, la un consum de alcool etilic mai redus şi la o valoare de investiţie mai mică cu 50% faţă de procedeul cu strat fix de catalizator.

Procedeul Lummus a fost aplicat în Brazilia şi în Pakistan.

Un brevet relativ recent [58] propune deshidratarea alcoolului etilic într-un reactor cu strat fix de catalizator, şi revendică următoarele îmbunătăţiri ale procedeului:

- Recuperarea maximă a căldurii conţinute în fluxurile de proces, cu reducerea corespunzătoare a consumrilor specifice energetice

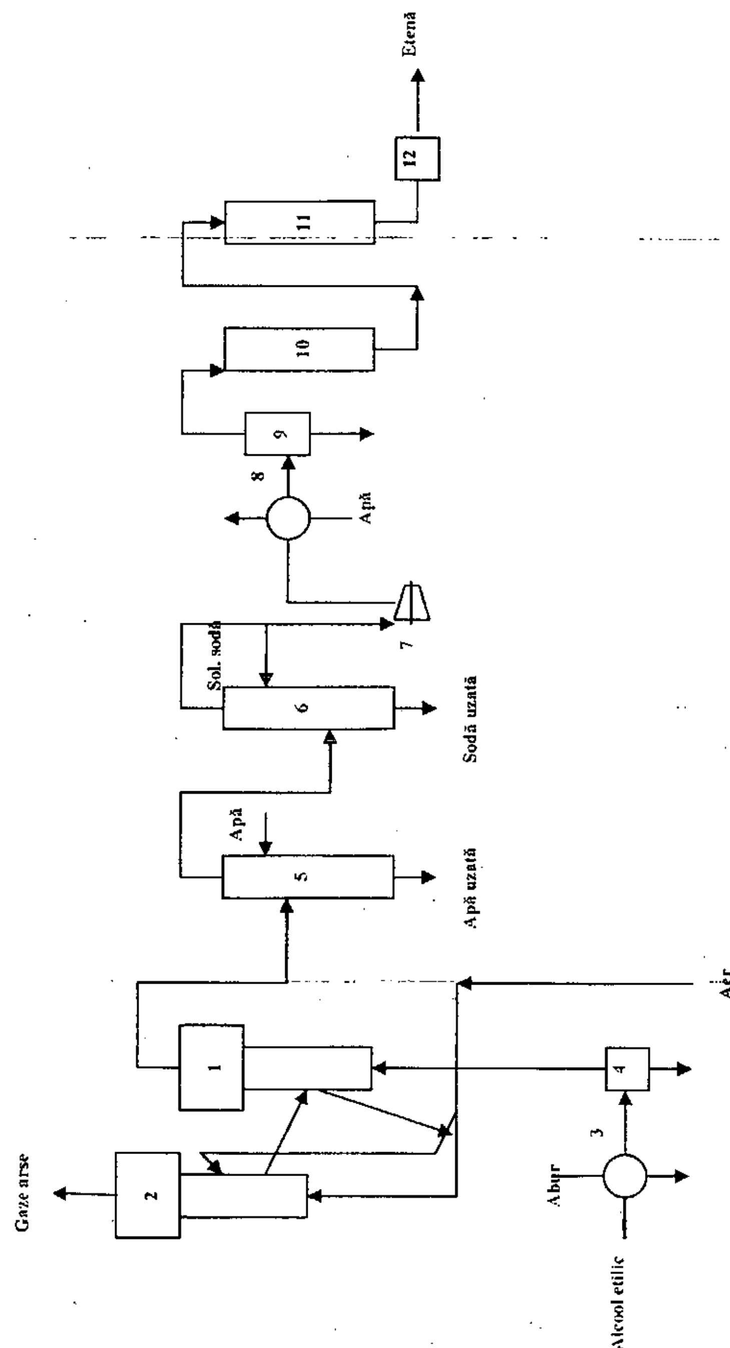


Fig. 2.1.35. Schema simplificată pentru deshidratarea alcoolului la etenă cu reactor în pat fluidizat (tehnologia Lummus): 1 – reactor; 2 – regenerator; 3 – evaporator; 4 – separator; 5 – coloană spălare apă; 6 – coloană spălare cu soluție NaOH; 7 – compresor; 8 – răcitor; 9 – separator; 10 – absorber; 11 – uscător; 12 – filtru.

- Echilibrarea termică a sistemului, fără import de căldură din exteriorul limitei bateriei instalației
- Reducerea valorii de investiție prin reducerea numărului de utilaje la aceeași capacitate de producție a etenei prin sistemul clasic cu catalizator în strat fix (un cuptor de încălzire, un reactor și un singur compresor de gaze)
- Posibilitatea utilizării reactoarelor de deshidratare în paralel și nu în serie
- Reducera consumului de apă de spălare 0,73 kg de apă per kg de etenă comparativ cu 1,85 kg de apă per kg de etenă folosit în unitățile existente, datorită renunțării la aportul de apă din exteriorul instalației
- Se pot utiliza catalizatori de tipul gama alumina și zeoliti, la viteze spațiale care pot varia între 0,25 și 0,35 kg etanol/h și per kg de catalizator.

Bibliografie

[1] I. Velea și Gh. Ivănuș. *Monomeri de sinteză*. Vol. 1, Editura Tehnică, 1989, București.
[2] V. Vântu, R. Mihai, V. Măcriș, Gh. Ivănuș. *Piroliza hidrocarburilor*, Editura Tehnică, 1980, București.
[3] Gh. Ivănuș. Teză de doctorat: *Piroliza termocatalitică a unor hidrocarburi și a unor amestecuri ale acestora*: martie 1979, Universitatea de Petrol și Gaze Ploiești.
[4] xxx. ICIS – News.
[5] Gh. Ivănuș. *Restructurarea petrochimiei din România* Conferință ASTR martie 2008, București.
[6] A.T.Turcu. Teză de doctorat UPG Ploiești.
[7] Carr Norman, Sobolak Edward. *Systems studies of ethylene furnaces*, Gulf Research, 1976.
[8] K. Naumburg, H.Zengel. *Oil and Gas Journal*, July nr 3 1967.
[9] A.Bukens, G.Froment. I.E.Ch.P.Des. Dev. Vol 10 nr3,1971.
[10] V.Illes,K.Welther, L.Szepesy. Acto Chimica 80, 1974.
[11] S. Rașeev. *Thermal and catalytic Processes in Petroleum Refining*, Ed.Marcel Dekker Inc. 2003.
[12] M.J.Shah. Ind. Eng. Chem. 59(5) 70/1967.
[13] G.Natta, I. Pasquon. *Principii della chimica industriale*, Ed. Tombusini, Milano 1960.
[14] K.Scmidt, Chemie 37 (9/10), 1956.
[15] M.J.Shah, Ind. Eng. Chem. 59(5) 70/1967.
[16] R.Mihail, *Modelarea reactoarelor chimice*. București, Ed.Tehnică,1976.
[17] R.Mihail, C.A.Radu, A 5-a Conferință Republicană de Chimie- fizică București, 1976.
[18] Heinz Zimmermann, Roland Walzi, *Ethylene*: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2002.
[19] O.F.Rice, K K.Rice, *The aliphatic free radicals*. The Johns Hopkins Press Baltimore,1975.
[20] Rice OF. Și Herzfeld K.F, J.Am. Soc. 56,284,1934.
[21] Dintes V. și Frost V., Jornal Obscii hinii vol. III 6.1938.
[22] Steacie E.W., *Atomic and tree radical reactions*, vol 1 și 3 Ed 2-a Reinhold Publishing Corp.
[23] Hinschelwood H., Proc.Roy. Soc.Londra 214.339 1952.
[24] Trotman – Dickenson AF, Am.Rep.chem 36 (1968) Advance free radicals chem. I, 1. 1965.
[25] Fabuss B, Smith J și Satterfield C, *Thermo cracking of pure saturated hydrocarbons*:Jhon Wiley 1964.

[26] Stepanovici A. şi Uliţkii V., *Cinetica şi termodinamica reacţiilor radicalice de piroliză*. Moscova 1975.
[27] Zdonik S, Green E, Hallee L, *Manufacturing Ethylene*. The Petoleum Publishing CO, Oklahoma1969.
[28] Froment G. şi colaboratorii, I. ECPDD vol 15 nr4 1976.
[29] Illeş V. şi colaboratorii, Acta Chimica A.S.H. vol 80(3) 1974.
[30] Murata M, şi colaboratorii, J C E Japonia vol 7 nr 5 1974.
[31] Knaus A,Patton I., Chemical Engineery Progress 57,1961.
[32] Mihail. R, Muntean O., *Reactoare chimice*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti,1983.
[33] Taylor.E,Hutchinns A. şi Frey.J, American Chem. Soc. 91.2215.1969.
[34] Engel J, şi colaboratorii, Compt.rend.244.453/1957.
[35] Cryhes BL şi colaboratorii, *Thermal cracking*, Encyclopedia of Physical Science and Technology – Chemical Engineering.
[36] M.Murata,S.Saita, Journal of Chemical Engineering of Japan vol 8 nr1 1975.
[37] W.Tsang, Journal Chem Phys. 40, 478, 1964.
[38] V.Vântu,Gh.Ivănuş,G.Pop, Revista de chimie 29 nr 12 1978.
[39] Sh.Damian,Sh.Ivănuş,G.Pop, Revista de chimie 28 nr 10 1977.
[40] G.Pop,Gh.Ivănuş şi colaboratorii, Brevet RSR nr 88 658, 7/12,1976.
[41] Suciu G.C,Sarina Ionescu, *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol 5 cap. Piroliza, ...Editura Tehnică 1999 – Bucureşti.
[42] Lehr B,Dittman H., Oil and gas J.4,7,1977.
[43] R.H.Nielsen, *New technologies to enhance ethylene steam crackers* P.T.Q Winter 2001/02.
[44] J.R.Brewer, *Large ethylene furnaces: Changing the paradigm* P.T.Q Spring 2000.
[45] xxx, Olefine technology,Stone – Webster Ilustrative presentation Slides 2004.
[46] J.R.Brewer, *Stone Webster Pyrolysis Technology Revamp Technologies and Recent Results* – 2006.
[47] xxx, *Technology for Olefins Plant Life Cycle*, 3 July 2001.
[48] V.Măcriş, *Separarea gazelor de la piroliza hidrocarburilor*. Editura Tehnică,1981.
[49] Stone Webster, *Ethylene Plant Qualications*, 2004
[50] Lark Chapin,Dick McCue,Tim Swaty, *Catalytic Pyrolisysis Process for Light Olefin Production* Stone Webster Engineering Houston, Tx, USA 2004.
[51] Hou Dianguo şi alţii, C.P.P – Reaction Mechanism and its Comercial Application – 5th FCC Forum.
[52] Gh. Ivănuş,Gr.Pop, *Basic Engineering Package MTO* – Process Methanol Conversion to Olefine 15 iunie 2001.
[53] R.Mihail şi colaboratorii, Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev. Nr.22 – 1983.
[54] xxx, DMTO Technologz 20.X.2006.
[55] Tim Foly, Jim Andersen, *Methanol to Olefins* (MTO) Technology and More /UOP.
[56] xxx, Patent USA NR.6710 218 B1 martie.23.2004.
[57] V.Măcriş, *Ingineria derivatelor etenei şi propenei* vol 1 Editura Tehnică - Bucureşti 1984.
[58] xxx, Brevet:WO 2007134415200071129 *Process for production of ethylene from ethyl alcohol* 2005.
[59] C.D.Neniţescu, *Chimie Organică* vol 1 Editura Didactică şi Pedagogică 1980.
[60] P.R.Puyado,J.M.Anderson, *Olefin production from methanol.*
[61] Sami Matar, *Chemistry of Petrochemical Processes* Ediţia a doua Gulf Publishing Company 2000.
[62] R. Charlesworth, *Global outlook for olefins*. Global Petrochemicals 2009-05-01 6th Annual Meeting:3-5 February 2009-05-01 Cologne, Germany.

2.2. PROPENA

Valorificată la începuturile industriei petrochimice în proporţie redusă pentru obţinerea alcoolului izopropilic şi a acetonei, propena a devenit, după 1960, un produs intermediar petrochimic cu multiple întrebuinţări, cum sunt: propenoxid, propenglicol, fenol, acetonă, glicerină, acrilonitril, polipropenă, cauciuc EPDM, alcooli oxo etc., datorită proprietăţilor sale reactive superioare etenei.

În ultimii cinci ani, cererea de propenă pe plan mondial a crescut cu 4,5 – 5% pe an, depăşind cererea de etenă, care a crescut cu numai 3,5 – 4%, tendinţă care se aşteaptă să continue şi în următoarea perioadă.

Producţia industrială de propenă este în mare parte legată de cea a etenei, cu care se obţine simultan din procesele de piroliză ale fracţiunilor de petrol, dar şi separat în procesele de prelucrare secundară ale petrolului din rafinării şi în special în instalaţiile de cracare catalitică.

Producţia şi consumul mondial de propenă a evoluat spectaculos aşa cum se poate constata din tabelul 2.2.1 [2].

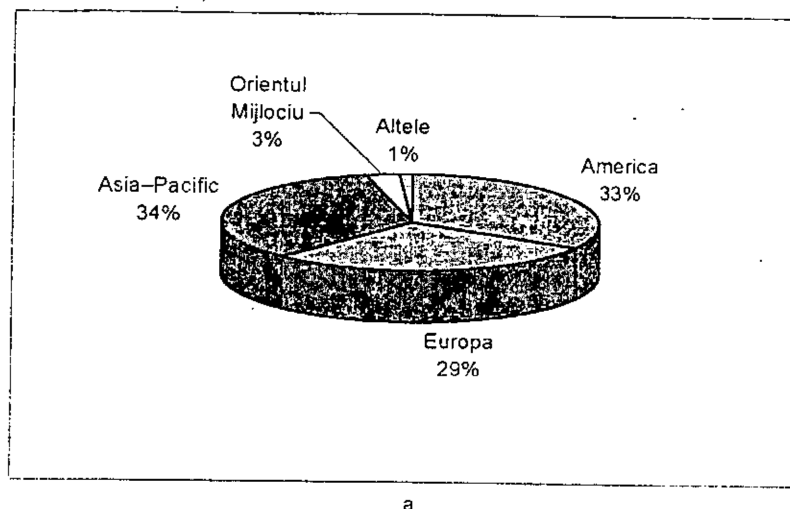
Tabelul 2.2.1

Producţia şi consumul mondial de propenă [mii tone]

Ţara producătoare		Anul					
		1970	1975	1980	1985	1990	2000
America de Nord	Prod. Cons.	4 400 3 050	7100 4100	11 000 6 700	10 800 7 700	12 000 8 500	20 460 –
Europa de vest	Prod. Cons.	4 000 2 800	6 900 4 100	8 900 5 500	9 700 6 300	10 000 6 100	17 980
Europa de est	Prod. Cons.	1 000 600	1 500 1 000	1 700 1 550	2 600 2 400	3 500 3 200	–
Japonia	Prod. Cons.	2 200 2 150	2 800 2 300	3 500 2 650	3 200 2 800	3 200 3 000	21 080
Asia	Prod. Cons.	40 20	330 250	850 750	1 530 1 600	2 040 1 900	–
Orientul mijlociu	Prod. Cons.	20 –	80 30	100 40	320 230	500 400	1 860 –
Africa	Prod. Cons.	– –	– –	– –	300 40	600 500	620
America Latină	Prod. Cons.	140 50	360 280	900 600	1 300 850	2 530 1 200	–
Total mondial:	Prod. Cons.	11 800 8 670	19 070 12 060	26 950 17 790	29 450 21 900	34 370 25 200	62 000 –

În 2000, capacitatea mondială de producţie a propenei a crescut la 62 milioane de tone, ajungând la 85 milioane de tone în 2008 cu previziuni de creştere la 108 milioane de tone în 2012.

În figura 2.2.1, se prezintă repartiţia producţiei mondiale de propenă la nivelul anului 2000 şi 2012, iar în figura 2.2.2, creşterea producţiei de propenă în perioada 2008–2020.



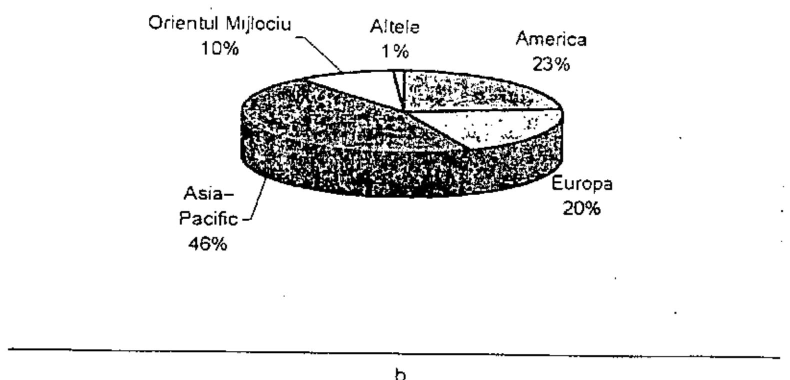


Fig. 2.2.1. Capacitatea mondială de propenă:
a – în anul 2000 – 62 milioane tone; b – în anul 2012 – 108 milioane tone.

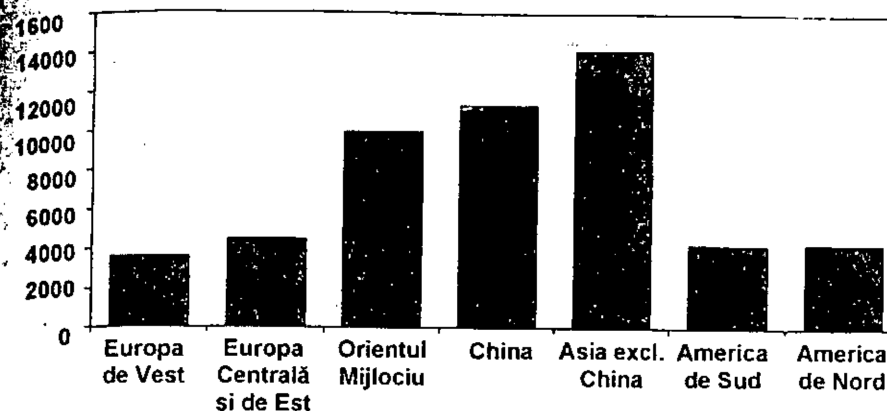


Fig. 2.2.2. Creşterea producţiei de propenă în perioada 2008–2020.

Dintre cele două surse principale de obţinere a propenei, piroliza hidrocarburilor deţine 67%, iar rafinăriile de petrol 30% din producţia totală de propenă, celelalte surse fiind mai puţin importante, asigurând doar 3% [6].

Repartiţia propenei între diferitele domenii de utilizare s-a diversificat foarte mult în decursul ultimului deceniu, datorită creşterii considerabile a consumului de polipropenă, copolimeri etenă - propenă, acrilonitril, oxoalcooli, propen oxid, propenglicol, polieteri, cumen, epiclorhidrină etc.

2.2.1. POSIBILITĂŢI DE OBŢINERE

2.2.1.1. Separarea propenei din gazele de rafinarie

Gazele din rafinărie obţinute în diferite procese de prelucrare a ţiţeiului conţin 6 – 8% propenă. Pentru separarea propenei se aplică distilarea fracţionată a gazelor folosită curent în industrie, de exemplu, într-o instalaţie de comprimare-condensare Linde cu coloane în cascadă.

Fracţiunile de propenă care rezultă pot avea concentraţii de 40 – 80% propenă şi se pot folosi ca atare pentru sinteza alcoolului izopropilic, a cumenului, nonenei şi a dodecenei. Pentru alte sinteze (de exemplu sinteza oxo, oxidare la acroleină sau acrilonitril) este necesară o concentraţie mai mare, iar pentru polipropenă se cere o propenă de mare puritate.

Separarea propenei pure din fracţiunea propan - propenă se efectuează ca şi la piroliză pentru etenă, descrisă anterior.

În dispunerea normală a coloanelor din secţia de separare a olefinelor, fracţiunea C_3 iese din coloana de depropanare la temperatura corespunzătoare presiunii de 10 – 15 atm, sub formă de amestec de propan cu propenă, conţinând mici cantităţi de etenă, etan şi alte hidrocarburi.

Separarea propenei de propan este dificilă, deoarece diferența între temperaturile lor de fierbere este de numai 5,6 °C (–47,7 °C propenă şi –42,07 °C propan la 760 mm Hg).

Volatilitatea propenei fiind mai mare decât a propanului, în special la temperaturi joase, separarea lor se poate realiza prin distilare la temperaturi şi presiuni scăzute, în coloane cu un număr mare de talere teoretice şi la o rație de reflux mare.

Volatilitatea relativă variază cu presiunea de lucru dar şi cu concentrația propenei în amestec, între 1,09 şi 1,26 [7], iar datele publicate subliniază faptul că operarea la presiuni scăzute conduce la reducerea numărului de talere şi a rației de reflux, dar reclamă folosirea unui agent frigorific în loc de apă, pentru condensarea vaporilor, ceea ce înseamnă costuri de investiții si de energie suplimentare.

În funcție de presiunea de operare şi de sistemul de răcire, numărul de talere teoretice necesare pentru separarea propenei se prezintă mai jos [7]:

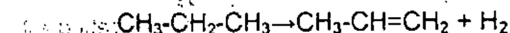
	I	II	III
Presiunea de operare	6	13	20
Număr de talere	70	90	120

în care: I şi II sunt variante de lucru bazate pe principiul pompei termice cu propenă, iar III este variantă de lucru bazată pe răcirea cu apă

Celelalte procedee de separare, cum ar fi absorția, desorbția, hipersorbția şi chemosorbția se aplică în mică măsură în cazul propenei. Separarea fracțiunii C_3 prin hipersorbție este mai uşoară decât separarea fracțiunii C_2; la presiunea de 1 at, capacitatea de reținere a cărbunelui pentru propan este mai mare decât pentru etan [2].

2.2.1.2. Dehidrogenarea propanului

Reacția de dehidrogenare a propanului



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

necesită un aport de energie mai mare decât reacția de cracare



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow H_2C{=}CH_2 + CH_4$$

şi anume pentru ruperea legăturii C-H sunt necesare 87 kcal/mol (364 kJ/mol), iar pentru ruperea legăturii C-C circa 58 kcal/mol (243 kJ/mol) [4].

Din această cauză obținerea propenei din propan se realizează în prezența de catalizatori de dehidrogenare, la temperaturi de 645°C şi la presiune absolută de 100 mm Hg, în reactoare de tipul cu strat fix, cu catalizatori pe bază de crom (18%) pe suport de alumină [5].

Conversia de echilibru poate fi exprimată prin relația:

$$K_p = \frac{X^2 P}{1 - X^2}$$

în care: X este conversia propanului; P – presiunea de reacție, în atm; K_p – constanta de echilibru a propanului la o anumită temperatură.

Relația arată că procesul de dehidrogenare este favorizat de scăderea presiunii în reactor, astfel că se lucrează la presiuni subatmosferice. În figura 2.2.3, se prezintă schema tehnologică simplificată a unei instalații de dehidrogenare a propanului la propenă, în reactor cu catalizator în strat fix [2].

Propanul proaspăt şi cel recirculat din secția de separare se încălzeşte până la temperatura de reacție, 564 °C, în cuptorul tubular, după care amestecul este introdus într-unul din reactoarele aflate în circuitul tehnologic, peste catalizatorul de crom - aluminiu, timpul de reacție fiind de ordinul minutelor (5–10 min), perioadă în care datorită caracterului endoterm al reacției, temperatura în reactor scade. După efectuarea reacției, reactorul se purjează cu abur, după care intră în ciclul de regenerare, când cocsul depus pe catalizator este ars cu aer. Ciclul total de funcționare al unui reactor în: reactie, purjare, regenerare, evacuare, variază între 15–30 min.

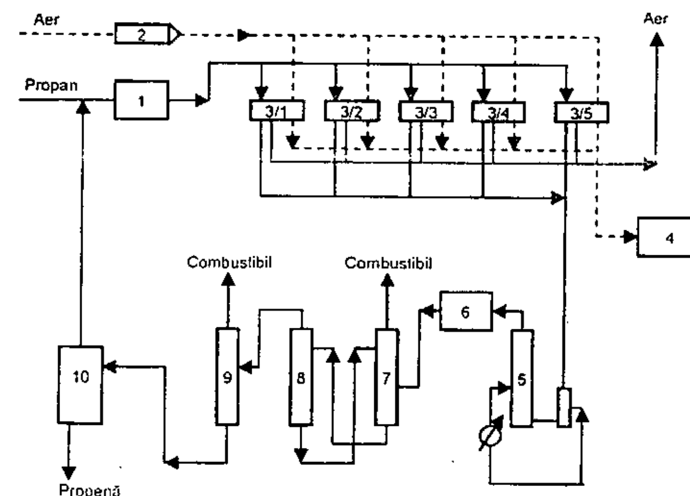


Fig. 2.2.3. Dehidrogenarea propanului:
1 – cuptor; 2 – preîncălzitor aer; 3 – 1,2,3,4,5, - reactoare; 4 – boiler; 5 – sistem răcire gaze; 6 vacuum – compresor; 7 – coloană absorție; 8 – coloană absorție; 9 – coloană de metanare; 10 – separare propenă.

Gazele de reacție sunt răcite brusc într-o coloană de călire prin contactare directă cu ulei greu, după care sunt comprimate şi trecute prin sistemul de separare a produselor de reacție.

Deoarece propena se poate produce pe căi mai economice prin piroliza hidrocarburilor, dehidrogenarea propanului poate veni în considerație numai în anumite condiții locale, când se urmăreşte cu precădere propena şi există disponibilități de propan [2].

Distribuția produselor rezultate din dehidrogenarea propanului se prezintă în tabelul 2.2.2 [2].

Tabelul 2.2.2

Dehidrogenarea propanului la propenă

Denumirea componenților [%gr]	Alimentarea proaspătă	Alimentarea şi reciclu	Ieşirea din reactor	Randamentul, % din alimentare		
				Combustibil	Propenă	Neconvertit
Hidrogen	-	-	2,2	4,0	-	-
Metan	-	-	3,6	6,5	-	-
Etenă	0,7	0,7	5,2	7,9	0,9	-
Etan	0,4	0,3	2,2	3,4	0,4	-
Propenă	-	-	38,1	3,4	65,0	-
Propan	97,1	98,0	45,1	1,4	0,7	-
C_4	1,8	1,0	1,3	2,3	-	-
Cocs	-	-	2,0	-	-	3,6
Pierderi:	-	-	0,3	-	-	0,5
Total:	100	100	100	28,9	67,0	4,1
Selectivitatea propenei						
% gr.			72,0		66,9	
% mol.			75,6		70,2	

Selectivitatea la propenă este de cca. 67%, diferența fiind formată din gaze combustibile, 29% şi restul cocs şi pierderi, 4%.

Procedee industriale de dehidrogenare au fost dezvoltate şi licențiate de firme de tradiție în domeniul rafinăriilor de petrol şi petrochimie, cum sunt: UOP – Oleflex, Lummus – Catofin, Linde ÷ BASF – PDH, Snamprogetti ÷ Jarsintez – FBD, Krupp ÷ UHDE – STAR.

Procedeul Oleflex foloseşte catalizatori de platină pe alumină, lucrează la 1,38 bar şi 600–700 °C.

Procedeul Catofin foloseşte catalizatori de crom-alumină, lucrează la 0,13-0,68 bar şi 540–700 °C

Procedeul PDH foloseşte catalizatori de crom - alumină, lucrează la 1,4 – 2,1 bar şi 540 °C.

Procedeul FBD foloseşte catalizatori de crom - alumină promatați cu metale alcaline, lucrează la 1,2 – 1,5 bar şi temperaturi cuprinse între 530 – 600 °C.

Procedeul STAR foloseşte catalizatori de platină şi zinc, lucrează la 2,1 – 4,2 bar şi temperaturi cuprinse între 565 – 595 °C.

În ceea ce priveşte regenerarea catalizatorului UOP, Lummus, Linde - BASF şi Krupp Uhde folosesc sistemul ciclic, iar Snamprogetti – Jarsintez foloseşte regenerarea în strat fluid.

2.2.1.3. Propenă provenită din procese de rafinărie

Cererea crescută de propenă pe plan mondial a determinat orientarea dezvoltării unor tehnologii noi bazate pe structura cracării catalitice în strat fluidizat (FCC), în sensul [6] [10]:

- dezvoltarea unor noi tipuri de catalizatori pentru Cracarea Catalitică Adâncă (DCC);
- maximizarea producției de propenă în instalațiile existente FCC prin utilizarea unor catalizatori ZSM – 5, aditivați;
- constructia unor noi unități de cracare catalitică, de tipul DCC, orientate către obținerea unor randamente ridicate de propenă: 10 – 25%;
- integrarea rafinăriilor de petrol cu piroliză termică standard (S.C.) şi cu unități petrochimice avansate, de tipul piroliză catalitică (CPP), operație care permite utilizarea unor materii prime mai grele şi mai ieftine din procesele de rafinare şi o mai eficientă valorificare a acestora.

O schemă de flux a unei instalații DCC, proiectată pentru obținerea propenei se prezintă în figura 2.2.4 [6].

Procedeul de cracare catalitică adâncă a fost verificat la scară comercială, după cum rezultă din tabelul 2.2.3.

Există două moduri distincte de operare a instalației DCC, şi anume pentru producția maximă de propenă (I) – în regim de severitate ridicată şi pentru producția de izoolefine (II); – în regim de severitate moderată, fiecare mod de operare foloseşte un tip de catalizator specific, dezvoltat de cercetătorii din China.

Randamentele fiecărui mod de operare prin procedeul DCC sunt prezentate în tabelul 2.2.4, comparativ cu randamentele obținute la cracarea catalitică standard FCC, proiectată pentru maximum benzină şi folosind aceeaşi materie primă, motorină de vid.

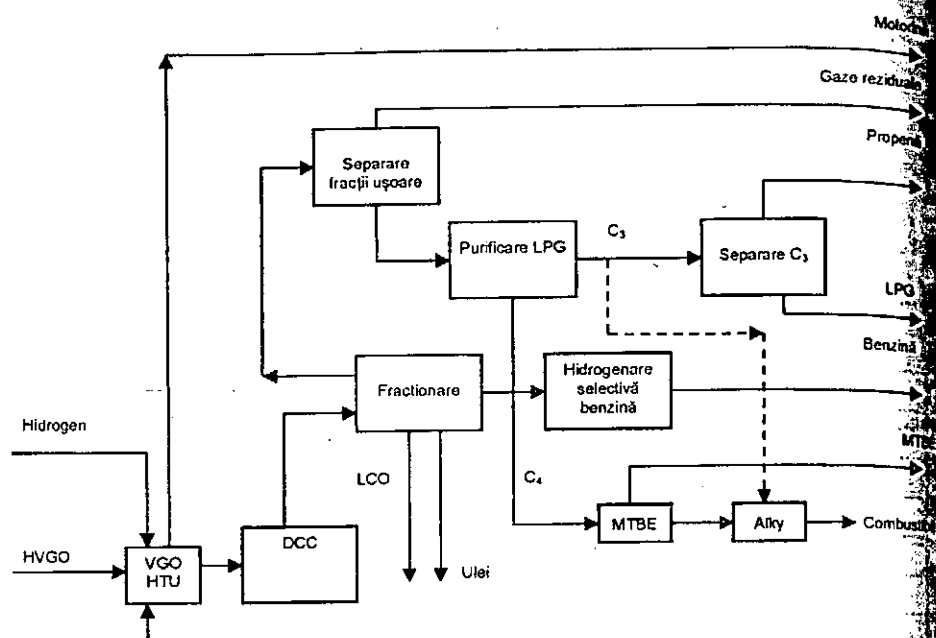


Fig. 2.2.4. Schemă de flux a unei Instalații de Cracare Catalitică Adâncă DCC, pentru maximizarea producției de propenă.

Tabelul 2.2.3

Instalații DCC în funcțiune

Locația	Capacitatea de prelucrare, t/an	Anul punerii în funcțiune	Tipul DCC
Jinan, China	60.000	1990	I
Jinan, extindere	150.000	1994	I și II
Anqing, China	400.000	1995	I
Daqing, China	120.000	1995	I
Jimmen, China	800.000	1997	II
TPI – Thailand	900.000*	1997	I
Shenyang, China	400.000	1998	II
Jinzhou, China	300.000	1999	I
Urumchi, China	800.000	1999	II

* Proiectată de Stone-Webster Engineering Corp.
Tipul I – maximum propenă
Tipul II – maximum izoolefine

Tabelul 2.2.4

Comparație între randamentele DCC I, DCC II și FCC

	DCC I	DCC II	FCC
Bilanț materiale % g			
C_2	11,9	5,6	3,5
C_3-C_4 LPG	42,2	34,5	17,6
Nafta	26,6	39,0	54,8
LCO	6,6	9,8	10,2
DO	6,1	5,8	9,3
Cocs	6,0	4,3	4,3
Pierderi	0,6	1,0	0,3
Total	100,0	100,0	100,0
Randamente olefine % g			
Etenă	6,1	2,3	0,8
Propenă	21,0	14,3	4,9
Butene	14,3	14,7	8,1
(în care ibutenă)	(5,1)	(6,1)	(2,3)
Amilene	–	9,8	–
(în care izoamilene)	–	(6,8)	–

Pentru obținerea unei producții maxime de propenă se recomandă operarea instalației în regim sever DCC I, reacțiile de cracare desfășurându-se atât în riser cât și în stratul fluidizat. Materia primă este alimentată deasupra stratului fluidizat, cu ajutorul unui dispozitiv brevetat de Stone-Webster, sub formă atomizată, prin injecție cu abur [8].

Materia primă fin pulverizată se amestecă cu particulele de catalizator și încep reacțiile de cracare, obținându-se produși cu greutate moleculară mai mică.

Reciclul se injectează deasupra ștuțurilor de injecție a aburului în riser, reciclul fiind necesar nu atât pentru creșterea conversiei, ci mai ales pentru optimizarea balanței termice a instalației, produsul principal al descompunerii reciclului fiind cocsul.

În figura 2.2.5 se prezintă schema de flux a reactorului unei unități DCC pentru obținerea propenei [8].

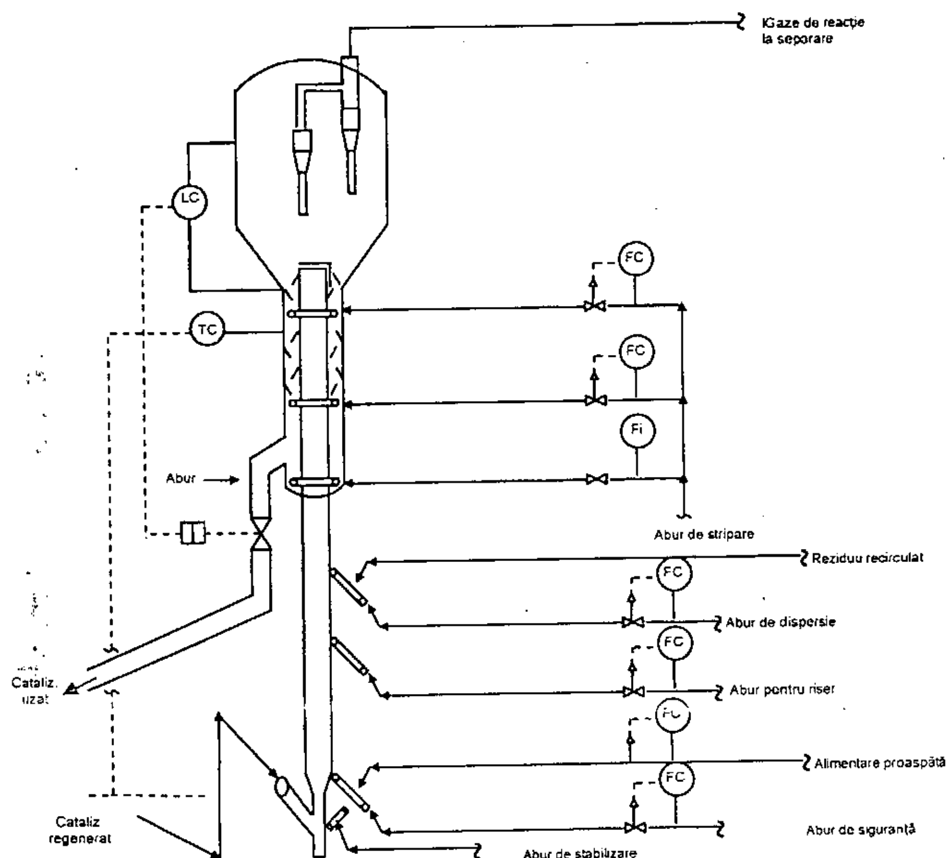


Fig. 2.2.5. Schemă de flux reactor DCC.

La capătul riserului principal, catalizatorul, aburul și hidrocarburile trec printr-un riser terminal amplasat chiar sub stratul fluidizat din reactor. Conversia materiei prime poate fi reglată prin modificarea înălțimii stratului fluidizat (de fapt viteza spațială a vaporilor de materie primă) deasupra riserului distribuitor, vitezei de circulație a catalizatorului și/sau temperaturii din reactor. Două trepte de cicloane în serie asigură separarea particulelor de catalizator antrenate de vaporii din stratul fluid după care produsele de reacție, gazele inerte, aburul de antrenare și mici cantități de catalizator părăsesc reactorul și intră în sistemul de separare.

Condițiile de reacție pentru obținerea cu precădere a propenei sunt următoarele [8]:

- Temperatura în reactor: 550 ÷ 565 °C
- Temperatura în regenerator: 670 ÷ 700 °C
- Presiunea în reactor: 0,7 – 1,0 kg/cm^2
- Timpul de reacție: 2 s
- Raport catalizator/materie primă: 9 – 15 g/g
- Injecția de abur: 20 – 30% g din alimentare

Ventilele de reglare montate pe conducta de evacuare a catalizatorului uzat controlează temperatura din stratul fluidizat al reactorului prin reglarea cantității de catalizator regenerat introdus în riser.

În porțiunea de stripare a reactorului are loc îndepărtarea hidrocarburilor antrenate de catalizator, înainte de intrarea acestuia în regenerator pentru arderea cocsului.

Catalizatorul uzat este dispersat deasupra stratului fluidizat din regenerator printr-un distribuitor amplasat deasupra inelului de introducere a aerului în sistem, prin care se asigură distribuția aerului pentru combustie și o bună fluidizare.

Catalizatorul CRP-1, dezvoltat de RIPP – China pentru obținerea propenei are o activitate relativ slabă pentru a asigura o selectivitate ridicată la olefine și o viteză redusă a reacțiilor cu transfer de hidrogen, dar prezintă o bună stabilitate și depuneri scăzute de cocs.

2.2.1.4. Procedeul Exxon Mobil PCC

Procedeul de fabricare a propenei prin Cracare Catalitică – PCC brevetat de Exxon Mobil, este un procedeu prin care unele tipuri de benzine se convertesc în olefine inferioare, ca de exemplu propenă. Procedeul implică un catalizator specific, perfecționări de ordin tehnic al reactorului de cracare catalitică și modificarea regimului de lucru pentru atingerea unei selectivități ridicate a procesului către obținerea propenei [9].

În categoria materiilor prime (benzine olefinice) se includ: benzinele de cracare catalitică, benzinele de cocsare și benzinele de cracare termică. Principala materie primă o constituie benzina de cracare catalitică, care conține 20 – 60% olefine, în funcție de compoziția alimentării și regimul de lucru al instalației. Majoritatea olefinelor lineare sunt convertite în olefine ușoare simultan cu creșterea cifrei octanice și reducerea conținutului de olefine din benzină prin creșterea conținutului hidrocarburilor aromatice și izomerizate [9].

Catalizatorii utilizați sunt din clasa ZSM-5, cu depunere redusă de cocs, ceea ce necesită suplimentarea combustibilului ars în regenerator pentru completarea balanței energetice.

Randamentele în olefine per trecere se află în limitele 10 – 20% pentru etenă si 30 – 40% pentru propenă. Propena se concentrează la cca. 92% (grad chimic) care poate fi folosită pentru fabricarea acrilonitritului, izopropilbenzenului, alcoolilor oxo, iar pentru fabricația polipropenei, care

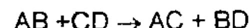
necesită puritate avansată (grad polimerizare), propena trebuie concentrată în continuare, la 99,99%.

2.2.1.5. Metateza – mărirea producţiei de propenă

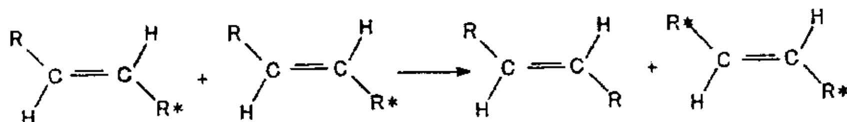
În 2005, dr. Yves Chauvin de la I.F.P., prof. Robert Grubbs – California Institute of Technology şi prof. Richard Schrock – Massachusetts Institute of Technology – au primit Premiul Nobel pentru cercetările lor în domeniul chimismului proceselor de metateză.

Cercetările laureaţilor Premiului Nobel din 2005 au contribuit la dezvoltarea materialelor plastice, a medicamentelor şi a altor compuşi organici.

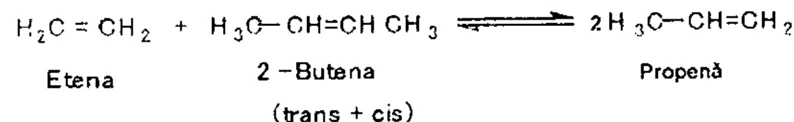
Metateza oleofinelor:



meta = schimbare
thesis = poziţie

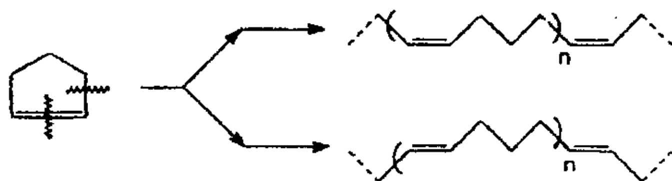


În cazul olefinelor inferioare:

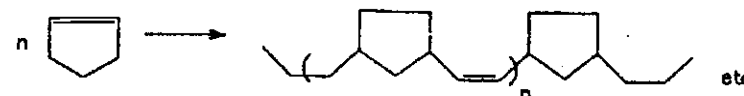


Reacţia a fost descoperită de R. Banks şi G. Bailey în 1964, în laboratoarele lui Phillips Petroleum Co., pe catalizatori de molibden, wolfram pe suport Al_2O_3.

Simultan, în acelaşi an, motiv pentru care anul 1964 a fost denumit „anul magic" – G. Natta a descoperit deschiderea inelului ciclopentenei în două poziţii, astfel:



şi tot în 1964, E. Fischer descoperă reacţia:



Cu toate că etena şi propena au piaţa de desfacere asigurată prin utilizarea acestora în fabricaţia de poliolefine, s-au dezvoltat şi alte procedee de transformare a acestora în produse petrochimice mai valoroase, cum este cazul producţiei de alfa olefine şi creşterea producţiei de propenă prin reacţia de metateză dintre 2 butene şi etenă.

Odată cu creşterea consumului de propenă, procedeul OCT, a fost reconsiderat şi licenţiat de ABB Lummus, după ce a cumpărat drepturile de licenţă de la Phillips, pentru producerea propenei din etenă şi butenă-2, prin metateză, potrivit reacţiei, prezentate anterior.

Etena poate fi şi "grad chimic", în măsura în care anumite impurităţi se află sub o anumită limită. Hidrocarburile saturate nu reacţionează, ca de exemplu: metanul şi etanul. O varietate de fracţiuni C_4, provenite din cracarea catalitică sau piroliza hidrocarburilor pot fi utilizate în procedeele de metateză.

Rafinatele de la extracţia butadienei sau de la fabricaţie MTBE, pot fi de asemenea utilizate ca materii prime pentru metateză, după ce în prealabil sunt pretratate pentru creşterea conţinutului de butenă-2 [9].

Se folosesc două clase de catalizatori:

- Pe bază de tungsten, activi la temperaturi ridicate: 300 – 400 °C
- Pe bază de reniu, activi la temperaturi joase: 20 – 50 °C

Reactivarea catalizatorului poate fi făcută prin calcinare la 500 – 600 °C.

Conversia per trecere a butenelor este mai mare de 60% cu o selectivitate la propenă de peste 90%, iar efluentul care părăseşte reactorul de metateză conţine în principal propenă şi materie primă nereacţionată.

2.2.1.6. Cracarea selectivă a fracţiilor C_4 şi C_5

În principiu, cracarea selectivă a fracţiilor C_4 şi C_5 este similară cu procedeul Phillips de metateză, prin care olefinele cu o valoare inferioară sunt transformate în produse cu o valoare de piaţă mai ridicată, cu deosebirea că nu este implicată etena în acest proces, deşi mici cantităţi de etenă se produc în cracarea selectivă.

Cracarea selectivă este oferită sub diferite denumiri de mai multe firme, printre care: Kellogg Brown and Root – procedeul Superflex, dezvoltată mai întâi de Arco Chemical, Exxon Mobil – procedeul Mobil Olefin Interconversion (MOI) şi Lurgi – procedeul Propylur.

Bibliografie

[1] C. D. Nenițescu, *Chimie organică*, Vol. 1, Editura Didactică şi pedagogică, Ediția VIII, 1973.
[2] V. Velea şi Gh. Ivănuş, *Monomeri de sinteză*, Vol. 1, Editura Tehnică, 1989, Bucureşti.
[3] V. Vântu, R. Mihail, V. Măcriş şi Gh. Ivănuş, *Piroliza hidrocarburilor*, Editura Tehnică, 1980.
[4] R. Craig, C. Döelp, K. K. Logwin, United Nation Conference on Development of Petrochemical Industry, Teheran, 1964.
[5] F. Hornaday, F. Ferrell, A. Milles, *Advances in petroleum Chemistry and refining*, Vol. 4, 1961.
[6] D. Dharia, W. Letzsch, H. Kim, D. Mc Cue şi L. Chapin, *Increase light olefins productions Hydrocarbon Processing*, April 2004.
[7] V. Măcriş, *Separarea gazelor de la piroliza hidrocarburilor*, Editura Tehnică, 1981, Bucureşti.
[8] Robert A. Meyers, Warren S. Letzsch, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Ediția 3.
[9] Wang Xieng şi colaboratorii, McGraw Hill *Handbook Catalytic Processes for Light Olefins Production*.
[10] x x x , Stone- Webster: *DCC Techology*, Presentation, 2008.

2.3. BUTAN - BUTENE

Fracția butan - butene se obține, în principal, din trei surse: din procesele de piroliză ale hidrocarburilor; din instalațiile de cracare catalitică ale fracțiunilor de petrol şi din cracarea termică a reziduurilor [1].

Produsul de vârf al coloanei de debutanare din secția de separare a instalațiilor de piroliză care conține i-butan, n-butene, i-butenă, butadienă, butină şi ceva butan se trimite în unitatea de extracție a butadienei, după ce în prealabil a fost supus unei operații de hidrogenare selectivă, pentru îndepărtarea hidrocarburilor acetilenice.

Extracția butadienei se face cu solvenți selectivi, cum sunt: N-metilpirolidona, acetonitrilul, dimetilformamida sau cu amestecuri de substanțe selective [2].

Compoziția chimică a fracțiunilor C_4, provenită din cele trei surse menționate anterior, se prezintă în tabelul 2.3.1 [1, 3].

Tabelul 2.3.1

Compoziția chimică a fracțiunilor C_4 provenită din procesele de cracare

Denumirea componentului	Cracare catalitică			Cracarea termică a reziduurilor				Piroliza benzinei şi a motorinei uşoare	
	Motorină		Reziduu	Cocsare întârziată		Cocsare flexibilă		Total	Olefine
	Total	olefine	Total	Total	olefine	Total	olefine		
Metan	7–13	–	7	47	–	14–23	–	2–5	–
Izobutan	28–52	–	18–14	12	–	5	–	1,5–0,6	–
Izobutenă	26–8	40–23	79	16	40	13	20–18	27–22	48
1-Butenă	8–7	12–20	79	13	31	17	26–24	16–14	30
cis-2-Butenă	31–20	48–57	75–79	5	12	35–42	54–58	3,5–4,8	10
Trans-2-Butenă	31–20	48–57	79	7	17	35–42	54–56	6,5–4,8	12
1, 3-Butadienă	0,1–0,5	–	–	0,5	–	7–9	–	37–47,5	–

Procesele de cracare termică a reziduurilor conduc la selectivități diferite de butene, astfel: cracarea flexibilă conduce la producții mai mari de butene deoarece lucrează la temperaturi mai ridicate de cca. 550 °C, față de 450 °C în cazul cocsării întârziate, deşi ambele procedee operează la presiuni relativ scăzute, de cca. 3 – 6 atm. Pricipalul izomer rezultat în procesele de cracare termică format prin mecanismul radicalic este 1 – butena, spre deosebire de procesele de cracare catalitică, unde se formează mai curând olefine ramificate şi hidrocarburi saturate, prin mecanismul de reacție al ionilor din carboniu.

Fracția C_4 provenită din procesele de piroliză se deosebește de celelalte surse prin conținutul ridicat de butadienă, care se află în proporție egală în amestec cu butenele.

O imagine asupra proporției fracției C_4 provenită din rafinării, deci din procese de cracare catalitică și cracare termică, și cea produsă în procesele de piroliză a fracțiunilor de petrol, se indică mai jos [1]:

		Rafinării	Pirolize
S.U.A.	%	75	25
Europa	%	55	45
Japonia	%	50	50

Proporția relativă mai ridicată a fracției C_4 provenită din procese de piroliză a hidrocarburilor în Europa și Japonia se explică prin faptul că în aceste regiuni materiile prime prioritare pentru pirolize sunt fracțiunile lichide de petrol, în timp ce în S.U.A. se supun cracării și cantități însemnate de gaze lichefiate, din care se obțin mai puțin butadienă, butene și butan.

O altă sursă secundară de butene o constituie dehidrogenarea *n* butan și *i* butan, care ar putea să crească în viitor, deoarece izobutena este cerută pentru fabricarea aditivilor oxigenați ai benzinelor.

Sub denumirea de butene cuprindem cei patru izomeri: 1 – butenă, *cis* 2 – butenă, *trans* 2 – butenă și metilpropena sau izobutena, care se obțin pe cale industrială în grup, în fracția butan-butene provenită din procesele de cracare catalitică, piroliza fracțiunilor de petrol sau cracarea termică a reziduurilor petroliere.

Cei patru izomeri au temperaturi de fierbere destul de apropiate la presiunea atmosferică, astfel:

		Temperatura de fierbere [°C]
1 – butenă	CH_2=CH-CH-CH_3	–6,25
cis 2 – butenă	CH_3 CH_3 C = C H H	+3,72
trans 2 – butenă	CH_3 H C = C H CH_3	0,88
Izobutenă	CH_3 C = CH_2 CH_3	–6,89

ceea ce pune probleme dificile de separare în stare pură a acestora.

În funcție de natura materiei prime supuse procesului de piroliză, se obțin diferite randamente în butene și butadienă, așa cum se arată în tabelul 2.3.2 [4].

Tabelul 2.3.2

Randamente de butene și butadienă

Randament, %gr	Materia primă					
	Etan	Propan	Butan	Nafta	Motorină	Saudi NGL
H_2+CH_4	13	28	24	26	18	23
Etenă	80	45	37	30	25	50
Propenă	2,4	15	18	13	14	12
Butadienă	1,4	2	2	4,5	5	2,5
Amestec butene	1,6	1	6,4	8	6	3,5
C_5+	1,6	9	12,6	18,5	32	9

Piroliza gazelor etan, propan și chiar butan conduce la obținerea unor randamente scăzute de butene și butadienă, comparativ cu lichidele: nafta și motorinele, din care se obțin randamente mai ridicate de butene și butadienă.

2.3.1. IZOMERIZAREA N-BUTANULUI LA IZOBUTAN

Primele încercări de izomerizare ale normal-parafinelor făcute în anii 1930 au fost accelerate în perioada premergătoare celui de Al Doilea Război Mondial, perioadă in care potențialii beligeranți aveau nevoie de benzine de aviație cu cifră octanică ridicată. Izobutanul produs prin izomerizarea normal-butanului venea să suplinească lipsa acestuia din sursele provenite prin distilarea fracțiunilor de petrol.

Prima instalație de izomerizare a *n*-butanului a intrat în funcțiune în 1941, ca la sfârșitul războiului să se afle în funcțiune 43 de unități, dintre care 38 în S.U.A., care foloseau cinci procedee diferite de izomerizare, toate bazate pe tehnologia Friedel-Crafts, care utilizează catalizatorii de clorură de aluminiu, într-o formă sau alta, cu efecte puternice corozive asupra echipamentelor tehnologice si de poluare a mediului ambiant.

Introducerea reformării catalitice în anii 1950, care utilizează catalizatorii cu funcțiune dublă a contribuit și la dezvoltarea unor sisteme catalitice noi pentru izomerizarea hidrocarburilor parafinice [6].

În 1959 UOP a pus la dispoziția industriei procedeul Butamer care utilizează catalizatori foarte activi pentru hidroizomerizarea *n*-butanului, capabili să obțină aceleași conversii ca și catalizatorii Friedel – Crafts, fără să producă neajunsurile de coroziune ale acestora.

• Procedee bazate pe clorură de aluminiu

Procedeele de izomerizare, în fază gazoasă sau lichidă a *n*-butanului la izobutan cu catalizator de clorură de aluminiu sunt depăşite, datorită coroziunilor puternice şi poluării mediului.

Prezentarea lor succintă în continuare are o importanţă de ordin istoric şi evolutiv al progreselor realizate ulterior prin comparaţie cu începuturile tehnologice din domeniu.

Izomerizarea în fază gazoasă

Dependenţa constantei de echilibru de temperatură, pentru reacţia în fază gazoasă, se exprimă prin ecuaţia (2.3.1), verificată pe baza datelor experimentale [1]:

$$\lg Kp = \lg\frac{[\text{izobutan}]}{[n-\text{butan}]} = \frac{520}{T} - 1000 \qquad (2.3.1)$$

valabilă pentru izomerizarea în prezenţa clorurii de aluminiu şi acidului clorhidric.

Efectul termic exoterm al izomerizarii este de 2,20 ± 0,30 kcal/mol.

Procedeul constă în trecerea *n*-butanului sub formă de gaz, la o temperatură moderată, printr-unul sau mai multe reactoare; catalizatorul este format din clorură de aluminiu depusă pe un suport, de exemplu bauxită. Drept promotor se foloseşte acid clorhidric, care se introduce odată cu butanul. Reactoarele pot fi mono- sau multi-tubulare.

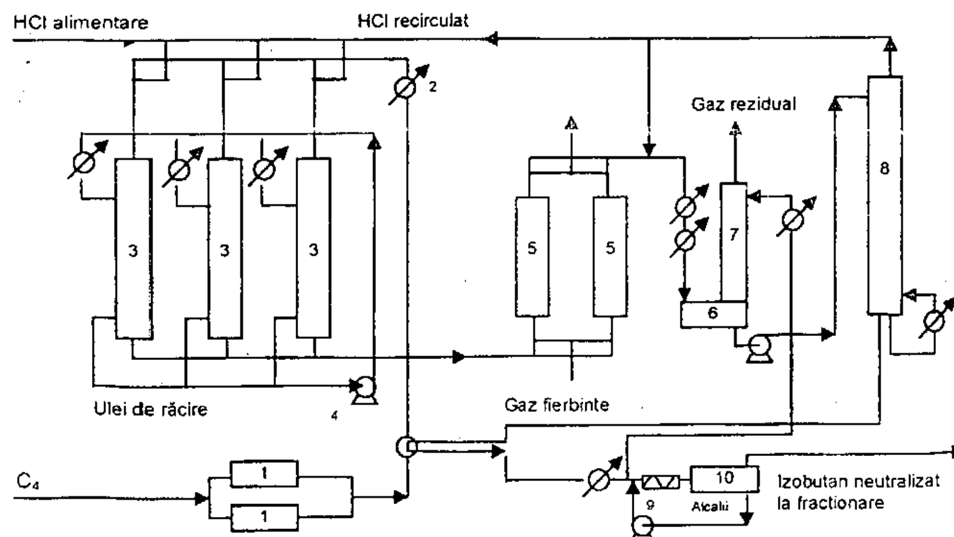


Fig. 2.3.1. Schema instalaţiei de izomerizare a n-butanului în fază gazoasă: 1 – uscătoare; 2 – vaporizator; 3 – reactoare; 4 – pompă de ulei; 5 – vase de siguranţă; 6 – rezervor; 7 – coloană de spălare; 8 – coloană de desorbţie a HCl; 9 – amestecător; 10 – decantor.

În instalaţia industrială (fig. 2.3.1) materia primă este pompată printr-un uscător şi un vaporizator şi după ce este amestecată cu acid clorhidric recirculat, intră în reactoare. Produsele de reacţie se răcesc şi se condensează total; gazele necondensate se evacuează din rezervor după spălare cu produs recirculat. Acidul clorhidric se separă din amestecul de reacţie prin desorbţie şi se recirculă. Fracţiunea de butani, separată la baza coloanei, se spală cu alcalii şi se filtrează. Separarea produselor se realizează pe o coloană de fracţionare, prin vârful căreia se culege izobutanul pur.

Catalizatorul este relativ rezistent, însă materia primă trebuie să conţină cât mai puţine olefine şi pentani, care dau produse secundare nedorite şi care pot scurta viaţa catalizatorului [1].

Izomerizarea n-butanului în fază lichidă

Mecanismul izomerizării catalizate cu $AlCl_3$ a fost studiat intens, lucrările de bază fiind efectuate şi de şcoala românească a Prof. C.D. Neniţescu. [6]

În industrie se foloseşte un catalizator mixt $AlCl_3$ $SbCl_3$ parţial solubil în hidrocarbură (fig. 2.3.2).

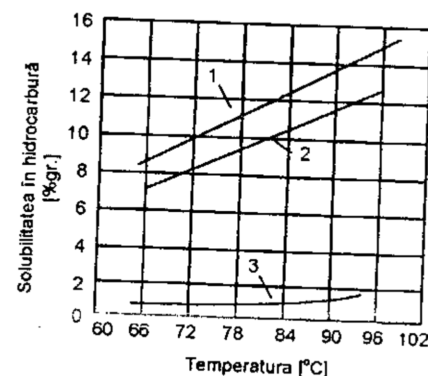


Fig. 2.3.2. Variaţia solubilităţii fazei lichide a catalizatorului în hidrocarburi în funcţie de temperatură:
1 – $SbCl_3$ în *n*-pentan; 2 – $SbCl_3$ în n-butan; 3 – $AlCl_3$ în *n*-butan.

Hidrocarbura, în prealabil uscată şi preîncălzită, se introduce într-un extractor în contracurent cu catalizatorul uzat, astfel încât sunt extrase componentele active ale catalizatorului $AlCl_3$, $SbCl_3$, HCl. Acidul clorhidric, de asemenea uscat, se amestecă cu efluentul extractorului şi se introduc în reactor (fig. 2.3.3) [1].

Produsul din reactor este separat prin desorbţie de acidul clorhidric care se recirculă, iar produsul izomerizat se spală cu alcalii şi se supune fracţionării.

La 95 °C şi 20 atm, conversia este de 50% la un timp de contract de 10–15 min. Condiţiile de reacţie sunt date în tabelul 2.3.3.

Porţiunea din instalaţie în contact cu catalizatorul lichid este construită din aliaje rezistente la acţiunea acidului clorhidric.

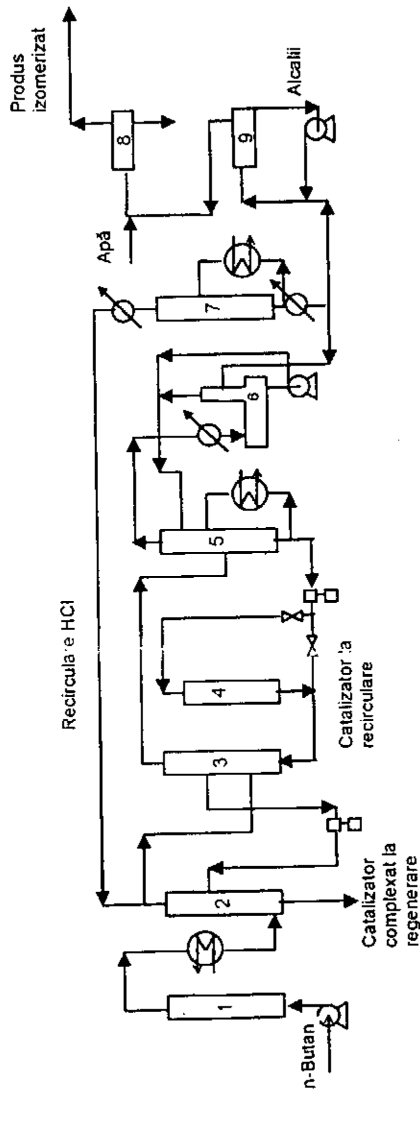


Fig. 2.3.3. Schema instalaţiei de izomerizare a n-butanului în fază lichidă:
1 – uscător; 2 – coloană de extracţie a catalizatorului; 3 – reactor; 4 – vas de egalizare; 5 – coloană de recuperare a catalizatorului; 6 – coloană de degazare; 7 – coloană de desorbţie a acidului clorhidric; 8, 9 – vase pentru neutralizarea şi spălarea produsului izomerizat.

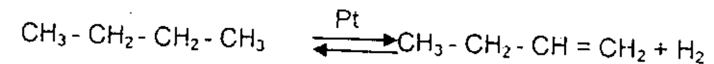
Tabelul 2.3.3

Izomerizarea n-butanului în fază lichidă

Parametrii		Valoarea
Condiţii de reacţie:		
$AlCl_3$ în catalizator, % gr.		9–10
Presiunea, atm		18–27
Temperatura, °C		80–90
HCl în alimentare, %gr.		3
Timpul de staţionare, min.		12
Raportul: $\frac{vol.\ catalizator}{vol.\ hidrocarburi}$		1:1
Compoziţia:	alimentare	izomerizat
Hidrocarburi < C_4	0,0	< 0,3
Izobutan	4,2	34,5
n-Butan	95,6	43,7
Izopentan	0,2	1,5
Complecşi	–	Sub 0,1
Izoparafine după fracţionare	–	97
Conţinutul în izoparafine, % vol.:		
Alimentare		5
Produs		62,5
Randamentul în produs lichid (calculat pe alimentare), % vol.		100

• **Procedeul Butamer** se desfăşoară în reactoare cu strat fix de catalizator, în fază de vapori, prin injecţia unor cloruri organice sub presiune de hidrogen, care împiedică reacţiile de polimerizare ale olefinelor formate ca produse intermediare în procesul de izomerizare.

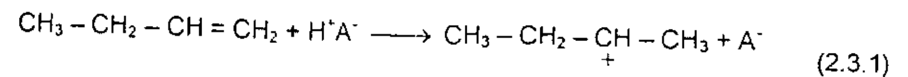
Formarea olefinelor este favorizată de componentul metalic al catalizatorului, platina, potrivit reacţiei:



$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \underset{}{\overset{Pt}{\rightleftarrows}} CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H_2$$

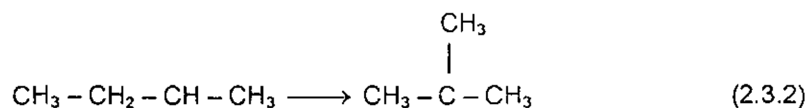
Reacţia de mai sus este reversibilă, motiv pentru care se desfăşoară sub presiune de hidrogen, în scopul deplasării echilibrului spre stânga.

Oricum, funcţia acidă a catalozatorului (H^+A^-) consumă olefina pentru formarea ionului de carboniu şi astfel permite formarea mai multor olefine, în ciuda echilibrului nefavorabil.

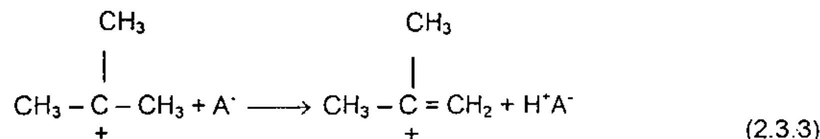


$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H^+A^- \longrightarrow CH_3 - CH_2 - \overset{}{\underset{+}{C}}H - CH_3 + A^- \qquad (2.3.1)$$

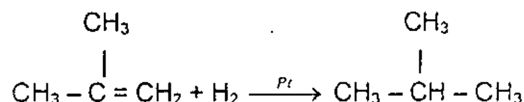
iar prin rearanjare se obţine:



Izoolefina se formează apoi printr-o reacție inversă analogă ecuației (1):



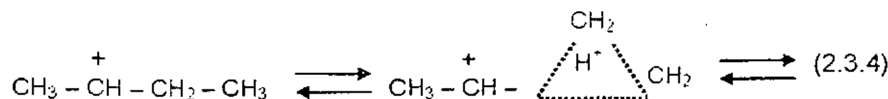
În final izobutanul se obține prin hidrogenare:

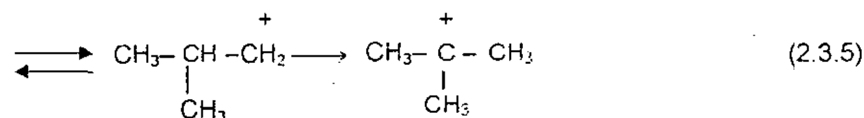


Deoarece reactivitatea butanului este mult mai redusă, comparativ cu a altor hidrocarburi parafinice cu lanțul parafinic mai mare, catalizatorul trebuie să asigure mai multă aciditate, motiv pentru care catalizatorii zeolitici nu pot fi folosiți și se folosesc catalizatori Pt/Al_2O_3 clorurați.

Mecanismul reacției de izomerizare a n-butanului este de tipul monomolecular, care decurge prin formarea unui carbocation produs prin îndepărtarea unui atom de hidrogen din molecula butanului, carbocation care apoi evoluează către o rearanjare intramoleculară și în final se rupe prin β sciziune.

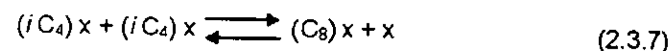
Acest mecanism presupune tranziția printr-un carbocation puternic instabil, greu de format chiar și în mediu de catalizatori puternic acid.

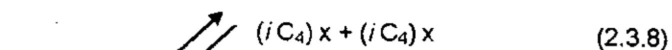


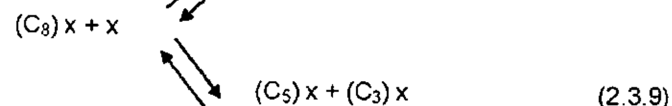


Din această cauză adeseori se menționează mecanismul bimolecular, care include tranziția printr-un produs intermediar C_8, format prin dimerizare și conduce la formarea izobutanului, compuși $C_1 \div C_3$ de cracare și de dispropoționare cum sunt $n\,C_5$ și $i\,C_5$ [5]:











în care x este un centru activ de pe suprafața catalizatorului.

Nu este exclusă coexistența ambelor mecanisme de reacție.

Energia de activare este de cca 35 kJ/mol pentru reacția de izomerizare a *n* butanului pe catalizatorii de Pt pe alumină clorurată.

Procesul de izomerizare al *n* butanului este influențat de temperatură, viteza spațială, raportul H_2/n butan și presiune.

- Creşterea temperaturii conduce la creşterea randamentului de izobutan dar și la cracarea butanului în propan și alte hidrocarburi mai ușoare.
- Creşterea vitezei spațiale are tendința să reducă randamentul în izobutan, la temperatură și presiuni constante.
- Reducerea raportului H_2/n-butan conduce la creşterea conversiei *n*-butanului. Reducerea presiunii hidrogenului conduce la economii de investiții și de operare, prin eliminarea compresorului pentru recircularea hidrogenului la reactor. Procedeul Butamer foloseşte un raport redus $\frac{H_2}{n-\text{butan}} = 0.03$ ceea ce permite operarea reactorului fără recirculare de hidrogen.
- Presiunea nu afectează echilibrul reacției, dar are ușoară influență asupra conversiei butanului la izobutan.

Schema de flux a procedeului Butamer pentru obținerea izobutanului se prezintă în figura 2.3.4.

Procedeul UOP – Butamer foloseşte două reactoare, dintre care primul lucrează la temperatură mai ridicată pentru inițierea reacției, iar cel de al doilea, la o temperatură mai scăzută, într-un interval mai favorabil termodinamic pentru desăvârșirea reacției de formare a izobutanului.

Condițiile de reacție sunt:

T = 180 – 220 °C

P = 15 – 20 bar

Viteza spațială = $2h^{-1}$

În aceste condiții selectivitatea la izobutan este de peste 98%.

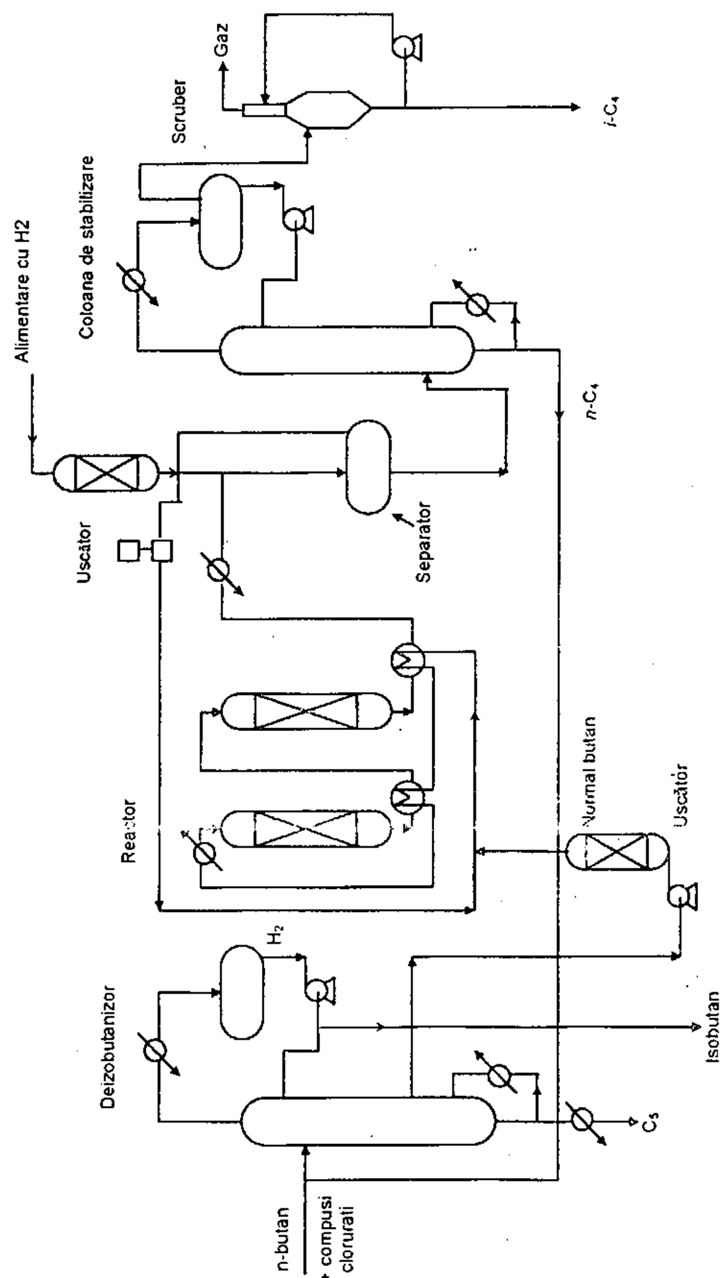


Fig. 2.3.4. Schema de flux a procedeului Butamer.

2.3.2. IZOBUTENA

Izobutena este utilizată curent în industria de carburanți pentru sinteza unor alchilate precum și în sinteze petrochimice.

Polimerii izobutenei cu masă moleculară mică se folosesc ca aditivi pentru uleiuri, iar diizobutena este utilizată în sinteza detergenților.

Datorită unei inerții chimice ridicată, polimerii izobutenei cu masă moleculară mare se folosesc în procedeele de acoperire anticorozivă a echipamentelor industriale.

Prin copolimerizarea cu 5% izopren rezultă butil cauciucul, caracterizat, printre altele, printr-o permeabilitate mică la gaze, ceea ce determină utilizarea lui la fabricarea camerelor de aer.

De remarcat faptul că principalii consumatori de izobutenă se plasează în domeniul elastomerilor – cauciucul butilic și poliizobutena; în domeniul produselor chimice – terțbutil derivații, diizobutena, alcoolii C_5; în domeniul plastomerilor — polibutena precum și în domeniul carburanților, unde metilterțiar butileterul înlocuiește tetraetilplumbul folosit pentru benzina auto. În plus, față de utilizarea MTBE pentru obținerea de benzină cu cifră octanică ridicată, acesta oferă și o cale mai economică de fabricare a izobutenei de puritate ridicată, folosită în procesele de polimerizare.

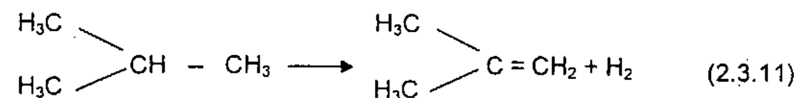
Izobutena este o componentă care apare în fracția C_4, provenită din instalațiile de cracare catalitică (15–20% gr.) și în fracția C_4 obținută din instalațiile de piroliză a fracțiunilor de petrol (20–25% gr.).

Izobutena se poate obține și prin procedee de dehidrogenare catalitică a izobutanului, separat ca atare din fracțiile C_4 de la reformarea catalitică, cracarea catalitică și piroliza hidrocarburilor, fie prin izomerizarea *n*-butanului.

Posibilități de obținere

• Dehidrogenarea izobutanului

Una dintre principalele metode de obținere a izobutenei o constituie dehidrogenarea izobutanului:

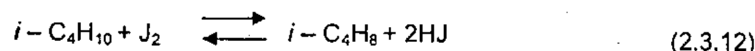


$$(H_3C)(H_3C)CH - CH_3 \longrightarrow (H_3C)(H_3C)C = CH_2 + H_2 \qquad (2.3.11)$$

Reacția este puternic endotermă și însoțită de reacții secundare de cracare, de izomerizare și de polimerizare. Utilizarea unor catalizatori corespunzători poate micșora în mod apreciabil reacțiile secundare. Se utilizează, de obicei, oxid de crom, pe suport, împreună cu mici adaosuri de oxizi de potasiu, de carbon, de titan, de zirconiu, de fosfor etc.

Temperatura de reacție trebuie să fie de cel puțin 350 °C, deoarece sub această temperatură conversia este mică. În practica industrială se lucrează cu conversii de circa 30–35% și selectivități de circa 90%; creșterea conversiei are ca urmare o scădere rapidă a selectivității.

Izobutanul poate fi dehidrogenat termooxidativ în prezență de iod, în fază de vapori, pentru a da izobutenă și acid iodhidric:

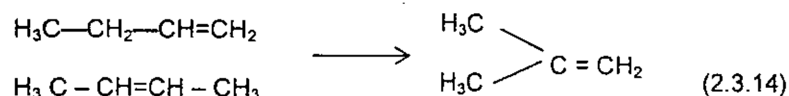


(2.3.12)

Reacția, care decurge după un mecanism înlănțuit radicalic, este o reacție de echilibru, cu constanta K_p, exprimată prin relația (2.3.13).

$$\lg K_p = -\frac{25900 \pm 300}{4{,}575T} + 8{,}130 \qquad (2.3.13)$$

- **Izomerizarea *n*-butenelor la izobutena:**



(2.3.14)

Reactia se realizează la 400– 650 °C pe bauxită drept catalizator sau la 250 °C cu un catalizator de acid fosforic și cu injectare de vapori de apă.

- **Cracarea fracțiunilor de petrol**

O sursă importantă de izobutenă provine din fracțiunea C_4 obținută prin fracționarea gazelor de rafinărie, care conține cantități variabile de izobutenă (între 5 și 25%), depinzând mai ales de caracterul reacției (termică, catalitică, reformare catalitică).

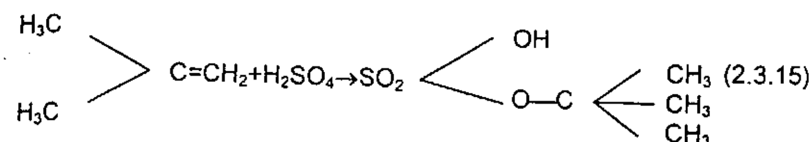
Compoziția fracției C_4 provenită din piroliza unei benzine, după separarea butadienei, se prezintă în tabelul 2.3.4.

Tabelul 2.3.4

Compoziția fracției C_4 [% vol] din piroliza benzinei

Denumirea componenților	Regim blând de cracare [% vol.]	Regim sever de cracare [% vol.]
i-Butan	2,9	2,1
n-Butan	5,8	2,1
i-Butenă	44,6	39,5
1-Butenă	27,5	35,7
cis 2-Butenă	10,0	6,3
trans-2-Butenă	9,0	14,1
1,3-Butadienă	0,2	0,2

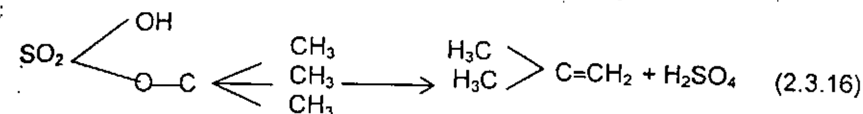
Separarea izobutenei din fracțiunile C_4 se realizează prin extracție cu acid sulfuric 65%:



(2.3.15)

Recuperarea izobutenei din esterul său sulfuric se poate realiza în modul următor:

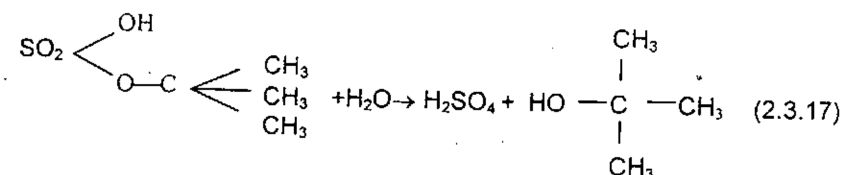
- fie prin descompunerea esterului în izobutenă și acid sulfuric,



(2.3.16)

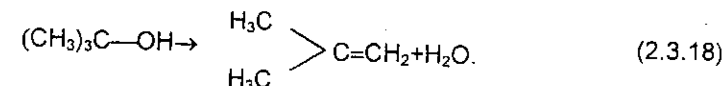
prin diluare cu apă, până când concentrația acidului sulfuric scade la 45%;

- fie prin hidroliza esterului, prin diluare mai înaintată cu apă, la o presiune suficientă pentru a menține faza lichidă, cu formarea alcoolului terț-butilic;



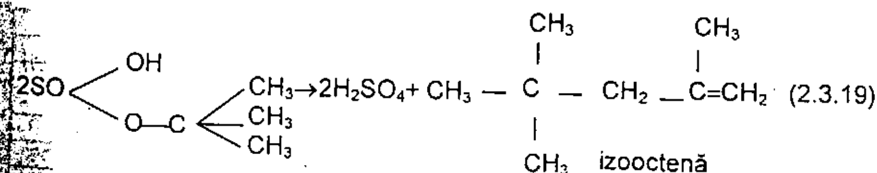
(2.3.17)

prin a cărui deshidratare se obține izobutena:



(2.3.18)

Descompunerea esterului cu dimerizarea izobutenei și formarea de izooctenă se realizează prin încălzire la 80 °C și presiune înaltă:



(2.3.19)

Di- și triizobutenele se depolimerizează prin încălzire la 216–428 °C pe alumină.

• **Deshidratarea alcoolului izobutilic**

O altă metodă de preparare a izobutenei constă în deshidratarea alcoolului izobutilic:



Reacţia se realizează la 360–380 °C şi 4 atm, peste un catalizator de alumină activă. Izobutena rezultată conţine aldehide, eter diizobutilic, butene şi se purifică prin distilare.

În afară de aceste procedee, care prezintă interes industrial actual sau potenţial, izobutena se formează în numeroase reacţii de piroliză de hidrocarburi sau alte substanţe (oxid de mezitil şi alte cetone etc.), cu carbon cuaternar, reacţii de dehidrohalogenare etc.

Izobutenă de înaltă puritate (cu un conţinut redus de *n*-butene) se poate obţine şi prin procedeul de cracare a metiltertiarbutileterului, în fază de vapori pe catalizatori în stare solidă, la temperaturi de cca. 300 °C şi la presiuni scăzute.

Cracarea MTBE obţinut din metanol şi fracţie C_4 se face în reactoare tubulare de tipul schimbătoarelor de căldură, în prezenţa aburului ca diluant, care conduce la scăderea vitezei reacţiei secundare de deshidratare a metanolului la dimetileter (DME). Aportul de căldură în zona de reacţie se face prin intermediul uleiului încălzit, aflat în circulaţie în exteriorul tuburilor de reacţie.

• **Dehidrogenarea izobutanului**. Studiile de dehidrogenare mai vechi efectuate pe catalizatori de oxid de crom au arătat că reacţia se poate apropia mult de echilibru (tabelul 2.3.5.). Datele la 1 atm, indică necesitatea de a alege o durată de staţionare şi o temperatură corespunzătoare pentru evitarea reacţiilor de degradare, în special formarea de metan. Transformarea în olefine corespunzătoare decurge cu randamente mai mari în cazul izobutanului decât în cel al butanului [1].

Tabelul 2.3.5

Conversia de echilibru la dehidrogenare Izobutan→Izobutenă+H_2

Temperatura [°C]	Conversia [%]	Temperatura [°C]	Conversia [%]
360	5	560	60
405	10	590	70
490	30	625	80
515	40	680	90
540	50	730	95

Conversiile se măresc prin coborârea presiunii sau utilizarea de agenţi de diluare. Efectul presiunii este dat de ecuaţia:

$$\frac{C^2}{1-C^2}=\frac{K_p}{p}, \qquad (2.3.21)$$

în care: C este fracţiunea dehidrogenată, %; K_p – constanta de echilibru; p – presiunea, atm.

Catalizatorul optim de dehidrogenare este – ca şi pentru alte olefine – oxidul de crom depus pe alumină, preparat prin coprecipitarea azotaţilor de crom şi de aluminiu cu hidroxid de amoniu. Au fost propuse numeroase modificări. Alumina însăşi este catalizator de dehidrogenare, dând la 650 °C şi la timpul de contact de 1-3 s conversii de 32-36%, care scad însă după 2 h; cantităţi mici de apă de 0,1% în izobutan măresc conversia la 40%, în timp ce cantităţi mai mari o reduc considerabil. În prezenţa Cr, V, Fe, Zn, Ni sub formă de oxizi sunt necesare condiţii mai puţin severe.

În domeniul de temperatură de 500–600 °C, concentraţia de izobutenă a produsului de reacţie creşte cu timpul de contact până la un maxim după care scade brusc. Concentraţiile maxime sunt date în tabelul 2.3.6.

Tabelul 2.3.6

Concentraţia izobutenei în gazul de reacţie, % vol.

Timpul de contact [s]	Temperatura, °C		
	300	330	600
1	–	9,5	25
2	–	16	31
4	7,5	22	33
8	12	24,5	22
20	18	22	–
100	13	–	–

Numeroase brevete pentru catalizatori de dehidrogenare, asemănători celor descrişi la izopren şi butadienă, propun drept suport Al_2O_3 cu V_2O_5, MoO_3, WO_3, MnO_2, ZnO sau Al_2O_3-Cr_2O_3 cu BeO, CaO, K_2O, MgO; se propune, de asemenea, drept suport oxid de magneziu, de zirconium, zeoliţi, silice etc.

Separarea ulterioară se realizează prin distilare, volatilitatea relativă a izobutanului faţă de izobutenă fiind de 1,130, dar valoare creşte la 1,570, la distilarea extractivă cu furfurol.

Tehnologia dehidrogenării izobutanului la izobutenă este asemănătoare dehidrogenării *n*-butanului la *n*-butene sau la butadienă.

Multe procedee lucrează la circa 600 °C şi la 1 atm, rolul fundamental revenind catalizatorului care trebuie să fie suficient de selectiv. Pentru activare şi mărirea vieţii catalizatorului se adaugă şi oxizi ai altor metale. Se evită prezenţa substanţelor care favorizează cracările şi izomerizarea, ca de exemplu bioxidul de siliciu în alumină. Se lucrează fie în strat fix de catalizator, fie în strat mobil regenerat continuu.

Unul dintre procedeele mai vechi se caracterizează prin separarea zonei de reacţie de cea de regenerare. Catalizatorul constă din alumină activă cu 10% Cr_2O_3 şi 2% K_2O sub formă de granule de 3–5 mm.

Fasciculul este dispus într-o cameră de ardere. Temperatura de reacţie este 550–580 °C. Catalizatorul, dezactivat prin depunere de cocs, purtat de un transportor trece continuu în reactorul de regenerare, unde circulă în contracurent cu un flux de azot cu 2% oxigen, la 580 °C. Catalizatorul regenerat, completat cu catalizator proaspăt se recirculă. Viaţa catalizatorului este de 250 h.

În reactorul de dehidrogenare se lucrează cu o conversie de 20–25% şi o selectivitate de 85%. Produsele de reacţie, conţinând de exemplu 16,3% H_2, 6% hidrocarburi C_1-C_3, 17,8% butene şi 59,9% butan netransformat, se separă prin răcire şi comprimare la 10 atm într-o fază gazoasă, conţinând 85% H_2, 13% CH_4 şi 0,2% hidrocarburi C_2 şi o fază lichidă conţinând 22% butene, 75,5% butan şi 2,5% hidrocraburi C_3.

Butenele nu sunt izolate din acest amestec, ci servesc la alchilarea butanilor, în prezenţa de acid sulfuric concentrat.

Unele procedee constau în dehidrogenarea unui amestec de butani cu un conţinut de circa 70% izobutan la butenele corespunzătoare, pe un catalizator de alumină activă cu 40-50% Cr_2O_3 şi cu combinaţii alcaline, ca acceleratori sub formă de pastile de 3,2/3,2 mm.

Instalaţia constă din două reactoare identice, care funcţionează alternativ, într-unul realizându-se reacţii de dehidrogenare şi în celălalt regenerarea catalizatorului. Reacţia are loc la 550–575 °C, cu o conversie de 26%. Perioada de dehidrogenare de 1 oră este urmată de o perioadă de regenerare de asemenea de 1 oră. Regenerarea se realizează cu gaz de recirculare cu adaos de oxigen până la o temperatură de maximum 625 °C. Între perioadele de dehidrogenare-regenerare, reactoarele sunt purjate cu un gaz din care s-a îndepărtat oxigenul. Catalizatorul se schimbă o dată la şase luni.

• **Separarea izobutenei**. Prin extracţie cu acid sulfuric, se obţine izobutenă de inalta puritate din fracţiuni de hidrocarburi C_4 rezultate din diferite procedee.

Procesul constă în contactarea izobutenei brute cu acid sulfuric 50-65%, urmată de separare; faza superioară, rafinatul, conţine butan şi *n*-butene, iar faza inferioară extractul acid din care izobutena se regenerează prin încălzire directă cu abur. Izobutena se supune unor spălări şi concentrări.

Extracţia se efectuează în mod obişnuit cu acid sulfuric 65%, deoarece la concentraţii mai mari se micşorează selectivitatea şi se formează polimeri, iar la concentraţii mai mici se accentuează coroziunea.

Pe măsura ridicării temperaturii, concentraţia în izobutenă, a rafinatului (ca izobutenă şi ca alcool terţ-butilic) creşte (fig. 2.3.5).

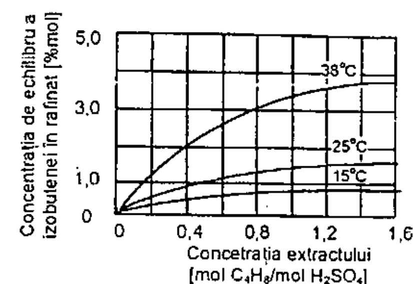


Fig. 2.3.5. Curba de echilibru pentru izobutenă în extract şi rafinat (H_2SO_4 65%).

În egală măsură creşte viteza de extracţie pentru toate hidrocarburile C_4 şi viteza de formare a polimerilor. Viteza de extracţie depinde, de asemenea, de concentraţia acidului sulfuric, de conţinutul în acid sulfuric al butenelor extrase şi de intensitatea amestecului. Viteza de reacţie a n-butenelor este de circa 1/6 din cea a izobutenei. În figura 2.3.6 este dată influenţa temperaturii asupra vitezei de extracţie. Reiese că nu se poate atinge simultan o concentraţie minimă în izobutenă a rafinatului, o concentraţie mare de extract şi o viteză mare de extracţie. Ca atare se preferă folosirea procedeelor în care reactanţii circulă în contracurent, în două trepte (fig. 2.3.7). Treapta a doua lucrează la temperaturi mai joase, pentru a duce la concentraţii mai înalte în izobutenă a rafinatului, iar treapta întâi la temperaturi mai înalte, pentru a asigura o viteză de extracţie şi o concentraţie mai mare.

În faza acidă are loc stabilirea echilibrului sulfat acid de izobutil – alcool terţ-butilic, iar repartiţia alcoolului terţ-butilic între faze este supusă aproximativ aceloraşi reguli ca şi a izobutenei şi formarea sa este

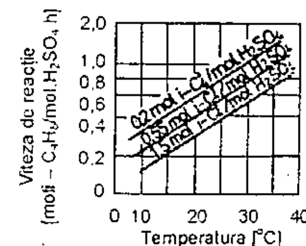


Fig. 2.3.6. Variaţia vitezei de extracţie a izobutenei în H_2SO_4 65%, în funcţie de temperatură, la diferite concentraţii ale extractului.

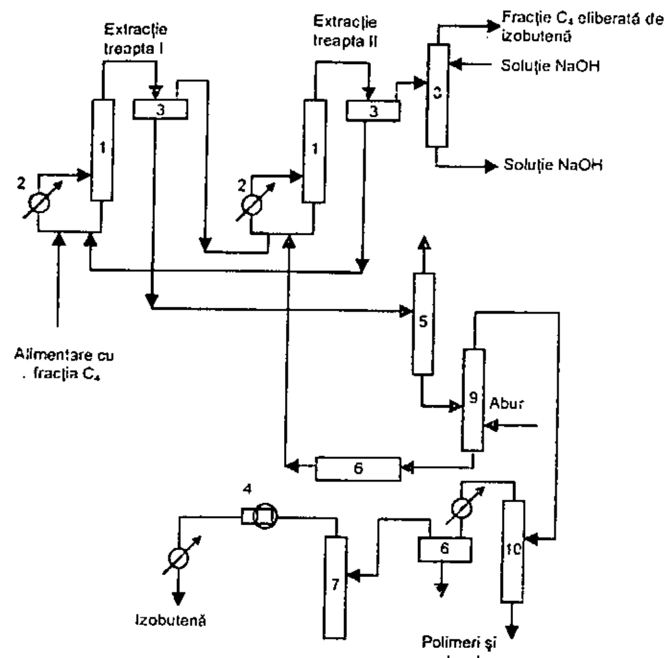


Fig. 2.3.7. Schema instalației de separare a izobutenei din fracțiunea H_2SO_4 65%: 1 – reactor, 2 – răcitoare; 3 – rezervor; 4 – compresor; 5 – coloană de degazare; 6 – vas pentru concentrarea acidului sulfuric; 7 – coloană pentru spălarea izobutenei; 8 – coloană pentru neutralizarea fracției C_4; 9 – regenerator; 10 – coloană de neutralizare a izobutenei.

împiedicată prin recirculare. În condiții normale, conținutul în alcool terț-butilic al rafinatului este de circa 0,1% vol. Pierderile sub formă de polimeri ating circa 1%.

Recuperarea izobutenei din extractul acid este însoțită de hidratare și de formare de dimeri și trimeri. Recuperarea atinge, în general, 80% la o singură trecere; prin recircularea alcoolului terț-butilic și a polimerilor, se poate asigura un randament de circa 95%. Condițiile optime ale regenerării sunt presiunea aproximativ normală (presiuni joase favorizând hidratarea, iar cele înalte formarea de polimer), temperatura suficient de joasă pentru a împiedica polimerizarea, ca și o concentrație finală în acid suficient de mică. Aceste variabile sunt legate între ele și echilibrate astfel încât bilanțul întregii instalații să fie optim. De exemplu, o concentrație în acid prea mică implică un consum excesiv de căldură la concentrarea acidului.

În regenerator se introduce abur direct, cu scopul coborârii concentrației acidului la circa 45%, aducerii mediului de reacție la temperatura de lucru, furnizării de căldură de reacție și desorbție.

Vaporii care părăsesc regeneratorul antrenează și alcoolul terț-butilic, polimeri, acid, butene, alcool butilic sec. Ei se supun unei spălări cu soluții alcaline calde și apoi se răcesc pentru condensarea alcoolilor și a polimerilor. Condensatul trece la extracție, iar vaporii, după spălare cu apă, se comprimă și se condensează.

Faza acidă diluată, căreia trebuie să i se asigure un conținut mic în hidrocarburi pentru evitarea rezinificărilor și cocsificărilor, este concentrată la 65% printr-un arzător cufundat.

Materia primă conținând 10–35% izobutenă este contactată cu acid sulfuric 65%, într-un sitem reactor-decantor în două trepte. Menținând foarte strict concentrația acidului în reactorul primei trepte, acesta nu absoarbe celelalte componente decât în proporție foarte mică.

Extracția fiind puternic exotermă, temperatura trebuie riguros controlată în reactorul din a doua treaptă, pentru a preveni absorbția excesivă a celorlalte componente.

Fracțiunea C_4 epuizată este îndepărtată din decantorul treptei a doua și utilizată pentru alte scopuri. Extractul acid din decantorul primei trepte este trimis la desorbția izobutenei cu abur. Acidul epuizat trece la un concentrator unde se mărește concentrația acidului până la 65% pentru a putea fi recirculat.

Izobutena obținută prin desorbție este spălată cu soluții alcaline pentru a îndepărta urmele de impurități acide și pentru a hidroliza și apoi a neutraliza esterii eventual formați în proces, după care urmează o spălare cu apă. Izobutena este apoi comprimată, uscată și distilată, pentru a fi separată de fracțiunile cu temperatură de fierbere înaltă. Puritatea ei poate atinge 96-99%.

Pentru extragerea unei izobutene foarte pure – „grad de polimerizare" – din fracțiunile olefinice C_4, se folosește ca dizolvant acidul sulfuric 50%. Prezența butadienei nu produce decât pierderi neglijabile prin polimerizare și extracție, astfel încât poate fi tolerată.

Principalul produs obținut este o izobutenă de înaltă puritate, dar procedeul se poate adapta și pentru producerea dimerului și trimerului sau pentru producerea simultană a monomerului și polimerilor inferiori. În favoarea procedeului se indică următoarele avantaje:

- cu acidul sulfuric diluat care are o selectivitate mai mare, se poate obține ușor o izobutenă de puritate 99%, adecvată pentru polimerizare;
- se elimină faza de diluare a extractului acid și operația de reconcentrare a acidului diluat;
- se evită formarea de dioxid de carbon și de sulf, reducându-se astfel pierderile de acid;
- se poate prelucra o materie primă bogată în butadienă, având pierderi neglijabile în butadienă (care poate servi mai departe pentru polimerizare);
- procedeul este adecvat atât pentru îndepărtarea cantităților mici de izobutenă, obținându-se *n*-butene de puritate corespunzătoare pentru polimerizare, cât și pentru recuperarea izobutenei pure din materii prime

concentrate, de exemplu fracţiunea de la absorbţie cuproamoniacală din linia de producţie a butadienei, conţinând 40% izobutenă.

Instalaţia industrială (fig. 2.3.8) este formată dintr-un sistem de trei reactoare decantoare în contracurent, lucrând la o presiune suficientă (8,4 –12,6 atm) pentru a menţine faza de hidrocarbură lichidă. Fiecare reactor este o coloană verticală, agitarea producându-se cu ajutorul pompelor centrifuge, astfel încât cele două faze să formeze o emulsie. Primul reactor lucrează la 38 °C, al doilea la o temperatură mai joasă, iar al treilea sub temperatură ambiantă, pentru a mării selectivitatea procesului.

Efectul termic exoterm al reacţiei este preluat prin schimbătoare de căldură exterioare.

Rafinatul celui de-al treilea reactor este neutralizat cu soluţii alcaline diluate, spălat cu apă şi evacuat. Faza acidă conţinând izobutenă sub formă de sulfat parţial hidrolizat la alcool terţ-butilic este evaporată prin detentă în vid pentru a elimina hidrocarburile dizolvate. Faza lichidă care rezultă este trimisă la regenerator, în care au loc concomitent operaţiile de diluare şi reconcentrare. Regeneratorul este o coloană de distilare cu talere cu clopote şi refierbător cu termosifon. În partea de vârf a coloanei sunt dispuse două talere de spălare pentru reţinerea picăturilor de acid antrenate.

Deshidratarea alcoolului terţ-butilic cu acid sulfuric produce atât monomer cât şi dimer, la concentraţii mai mari în acid. Căldura necesară reacţiei endoterme de deshidratare este furnizată de refluxul de apă al coloanei, provenite din refierbător, care concentrează acidul sulfuric până la 50%; acesta poate fi recirculat.

Produsul de vârf al coloanei de regenerare, format din izobutenă, alcool terţ-butilic nereacţionat, polimeri şi apă, se neutralizează şi se răceşte la 32 °C, pentru condensarea polimerilor şi parţial a apei şi a alcoolului terţ-butilic. Vaporii de izobutenă brută sunt comprimaţi, condensaţi şi trimişi la purificare prin distilare.

Din prima coloană se evacuează izobutena pură ca produs de vârf cu o puritate de 99,0–99,8%, iar alcoolul terţ-butilic şi polimerii încă rămaşi, ca produs de bază. Acesta se trece la o coloană de extracţie cu apă a alcoolului terţ-butilic şi la o coloană de distilare rezultând succesiv polimeri, utilizabili pentru amestec în benzine şi alcool terţ-butilic care poate fi recuperat ca atare sau recirculat la reacţie.

Ca materiale de construcţie se utilizează plumb pentru viteze mici (0,60–1,20 m/s) de circulaţie, pentru a nu se eroda filmul de sulfat de plumb format, şi monel pentru conductele şi pompele care funcţionează sub 65 °C. La temperaturi înalte (de exemplu regeneratorul) se foloseşte oţel-carbon, acoperit cu plumb şi placat cu grafit sau cu cărămidă antiacidă. Prin acest procedeu izobutena se recuperează în proporţie de de 91% ca produs pur şi 5% ca produse secundare.

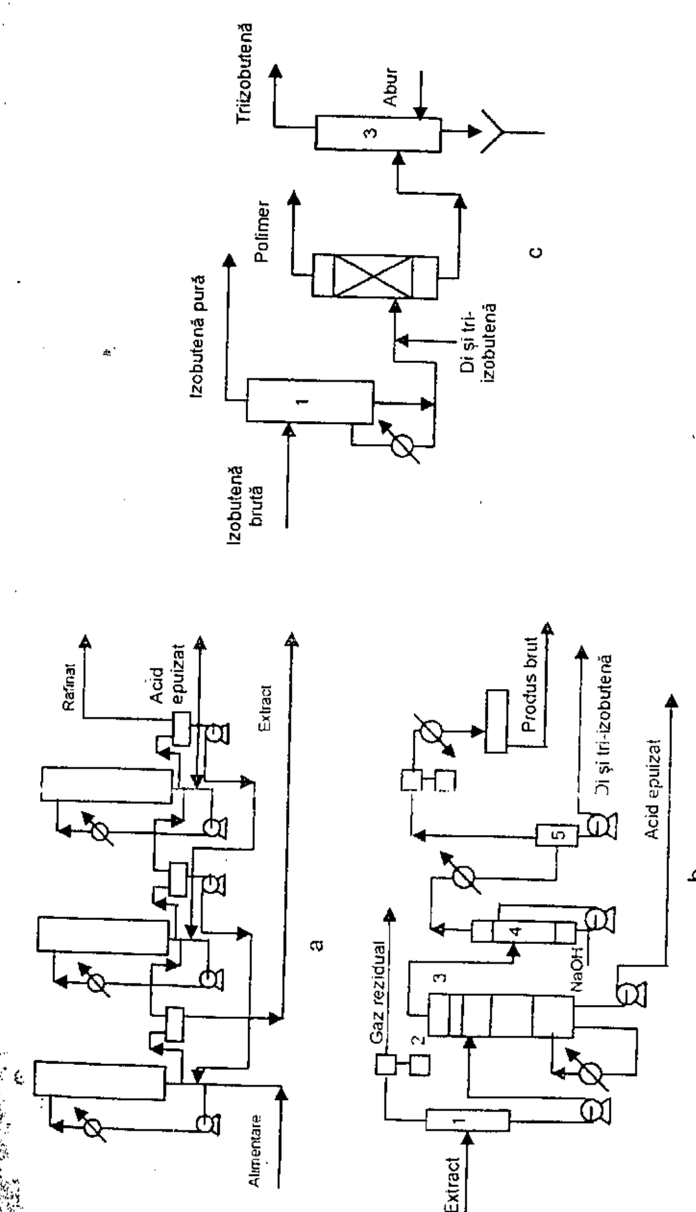


Fig. 2.3.8. Schema instalaţiei de separare a izobutenei prin absorţie în H_2SO_4, 50%:
a – secţia de reacţie; b – secţia de separare; 1 – coloană de evaporare prin detentă; 2 – ventil pentru evacuarea gazelor; 3 – coloană de desorbţie a izobutenei; 4 – coloană pentru spălare cu substanţe alcaline; 5- coloană de decantare; 6 – evacuare polimeri; c – secţia de purificare; 1 – coloană de distilare; 2 – coloană de separare a polimerului; 3 – coloană de desorbţie a polimerului; 3 – coloană de desorbţie a trizobutenei.

• Oleflex-UOP

Oleflex este un procedeu catalitic de fabricare a olefinelor uşoare prin dehidrogenarea hidrocarburilor parafinice corespunzătoare, cu alte cuvinte este o extindere a procedeului de dehidrogenare a propanului, la o gamă mai largă de olefine care pot fi obţinute prin dehidrogenarea n-butanului, izobutanului sau a izopentanului, separate sau în amestec.

Procedeul a fost comercializat de UOP în 1990, iar până în 2002 s-au produs cca. 1 250 000 t/an propenă şi 2 800 000 t/an izobutenă în instalaţii răspândite în multe ţări cu industrie petrochimică puternică [9].

Procesul tehnologic cuprinde următoarele secţii, prezentate în ordinea fluxului de operare:

– Reacţie
– Recuperare produse
– Regenerare catalizator.

În figura 2.3.9 se prezintă schema de principiu a procedeului Oleflex [9].

Materia primă proaspătă, amestecată cu reciclul bogat în hidrogen, se încălzeşte la temperatura de reacţie şi se introduce în reactor, unde se converteşte în monoolefina corespunzătoare.

Secţia de reacţie este dotată cu 4 reactoare pentru cazul dehidrogenării propanului, şi cu 3 în cazul butanului şi izobutanului, şi tot 3 reactoare sunt necesare şi în cazul dehidrogenării amestecurilor de C_3-C_4 sau C_4-C_5.

Căldura reacţiei de dehidrogenare, endotermică, este asigurată prin schimbătoarele de căldură dintre treptele de reacţie, astfel încât efluentul care părăseşte ultimul reactor, preîncălzeşte materia primă, după care se răceşte, se comprimă, se usucă şi se trimite în secţia criogenică de separare.

Uscarea îndeplineşte simultan funcţia de îndepărtare a apei provenită din operaţia de regenerare a catalizatorului şi îndepărtează urmele de hidrogen sulfurat.

Din secţia de separare se obţin două fluxuri: fluxul de gaze şi fluxul de lichide.

Fluxul de gaze, care provine din separatorul rece de înaltă presiune, se împarte la rândul său în două părţi: o parte se recirculă la reacţie, iar altă parte se recuperează sub formă de hidrogen cu puritatea de 90–93 % mol, diferenţa fiind formată din metan şi etan.

Efluentul lichid care conţine olefinele produse din reacţia de dehidrogenare şi parafina neconvertită sunt trimise spre secţia de separare.

Secţia de regenerare a catalizatorului, similară cu CCR din reformarea catalitică, îndeplineşte patru funcţiuni:

– arderea cocsului de pe catalizator;
– redistribuirea platinei;
– îndepărtarea excesului de umiditate;
– reactivarea catalizatorului înainte de reintoducerea sa în reactoare.

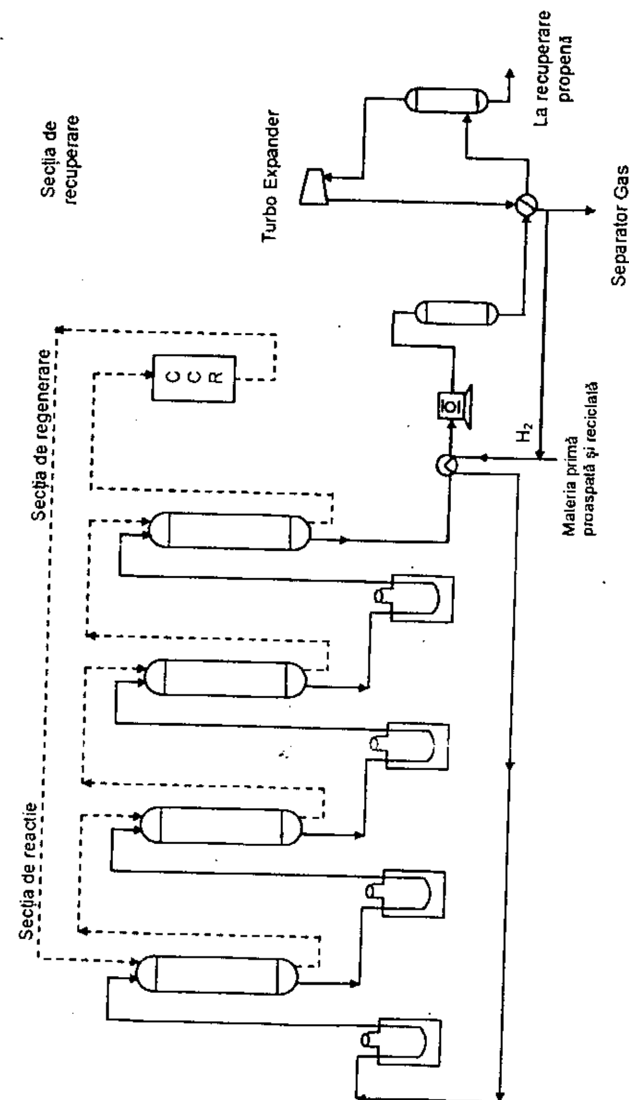


Fig. 2.3.9. Procedeul Oleflex.

Catalizatorul circulă lent, în bucla care leagă ieşirea catalizatorului uzat dintr-un reactor, regeneratorul şi reintroducerea catalizatorului reactivat în reactor, închizându-se astfel bucla, în funcţie de severitatea procesului Oleflex şi de durata regenerării propriu-zise.

Economicitatea aplicării procesului Oleflex depinde în bună măsură de diferenţa dintre costul materiei prime şi preţul de vânzare al olefinei corespunzătoare.

Utilizările izobutenei

MTBE

Perioada de glorie a Metil Terţiar Butil Eterului -MTBE în SUA a fost în anii 1990, atunci când produsele oxigenate au fost admise ca adaos în benzinele auto, pentru mărirea cifrei octanice şi interzicerea utilizării tetraetilului de plumb – TEPb.

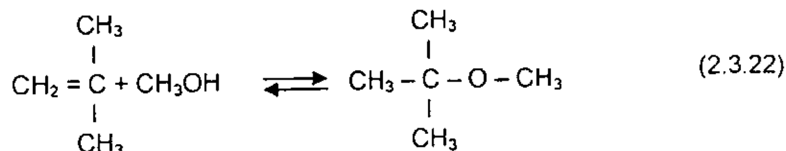
La sfârşitul anilor 1990 s-au constatat în California contaminări ale stratului freatic cu MTBE ceea ce a făcut posibilă aprobarea de către Senatul USA în 2003 a unui legi de eliminare a utilizării MTBE până în anul 2010.

Contaminarea solului cu MTBE constatată în California ar putea fi însă consecinţa utilizării de rezervoare îngropate fără pereţi dubli pentru depozitarea MTBE, în staţiile de benzină . În Europa, unde nu s-au constatat contaminări similare celor din SUA, rezervoarele de MTBE cu pereţi dubli din staţiile de distribuţie a carburanţilor sunt echipate cu dispozitive de colectare şi depistare ale scurgerilor.

Procedee moderne vin însă să înlocuiască utilizarea pe scară extinsă a MTBE, procedee pe care le vom analiza după prezentarea tehnologiei pentru obţinerea MTBE.

Sinteza metilterţiarbutileterului porneşte de la izobutena obţinută din fracţia C_4 provenită din instalaţia de piroliză a hidrocarburilor după îndepărtarea butadienei prin procedee de extracţie, sau de la izobutenă obţinută prin dehidrogenarea izobutanului.

Pornind de la izobutenă şi metanol, se formează MTBE, potrivit reacţiei revesibile:



$$CH_2=C(CH_3)-CH_3 + CH_3OH \rightleftarrows CH_3-C(CH_3)_2-O-CH_3 \qquad (2.3.22)$$

În figura 2.3.10 se prezintă schema de flux simplificată pentru fabricarea MTBE din i-butenă şi metanol [1].

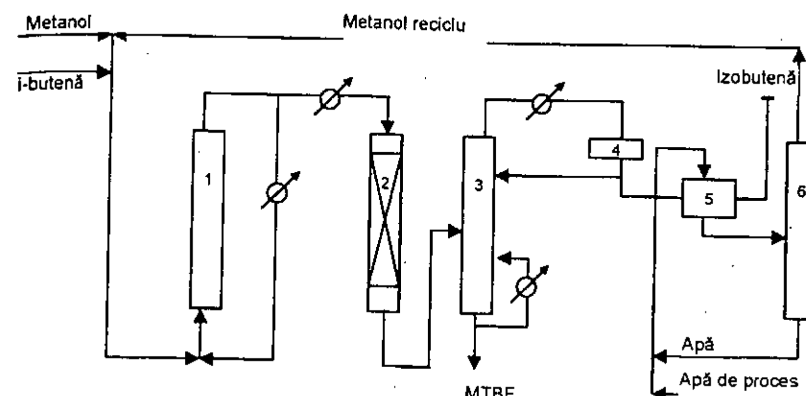
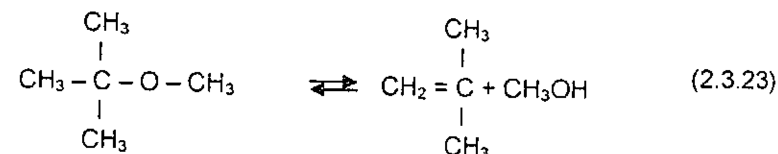


Fig. 2.3.10. Sinteza MTBE:
1 – reactor principal; 2 – reactor de finisare; 3 – coloană debutanare; 4 – vas reflux; 5 – sistem spălare cu apă; 6 – coloană de separare metanol – apă.

Sinteza MTBE este reversibilă, de aceea în anumite condiţii de reacţie este posibil să se descompună metilterţiarbutileterul în izobutenă şi metanol.



$$CH_3-C(CH_3)_2-O-CH_3 \rightleftarrows CH_2=C(CH_3)-CH_3 + CH_3OH \qquad (2.3.23)$$

Descompunerea MTBE este favorizată de creşterea temperaturii, fiind o reacţie endotermă, 15,6 kcal/mol la 25 °C în fază gazoasă. La presiunea atmosferică şi 160 °C se atinge o conversie a MTBE în izobutenă de cca. 98%. Creşterea presiunii are o influenţă negativă asupra reacţiei de cracare.

Brevetele din literatură reclamă activitatea catalitică a unor sisteme de descompunere a MTBE, cum sunt: răşini cationice, acid fosforic pe silicagel, alumină, sulfuri metalice [1].

Izooctan

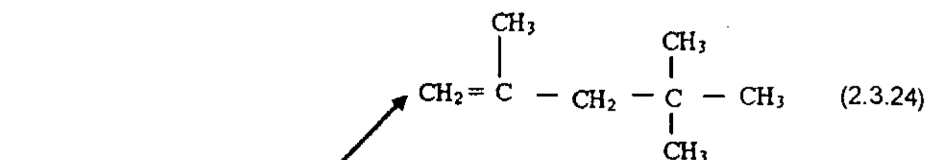
Procedeul Nex OCTANE pentru fabricarea izooctanului este licenţiat de Kellogg Brown şi Root Inc (KBR) în parteneriat cu Fortum Oil and Gas Oy, prin filiala Neste Engineering.

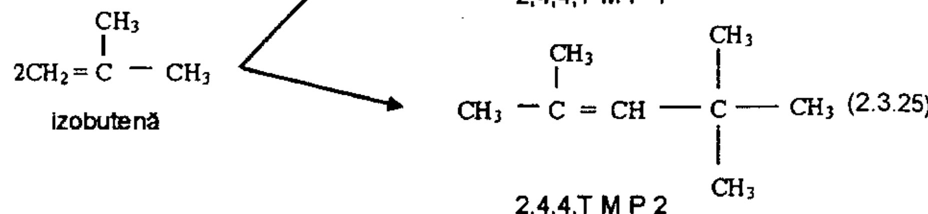
Dezvoltarea procedeului a fost începută în 1997 prin Fortum's Research and Development Center din Porvoo, Finlanda, cu scopul obţinerii izooctenei pentru utilizări specifice chimice.

Odată cu criza produsă în S.U.A., prin interzicerea utilizării MTBE, cercetarea a fost reorientată către obţinerea izooctanului, prin reconversia instalaţiilor de MTBE existente, ceea ce a permis ca prima instalaţie de

producere a izooctanului, bazată pe noul procedeu NexOCTANE să fie pusă în funcțiune în trimestrul 3 al anului 2002. [8]

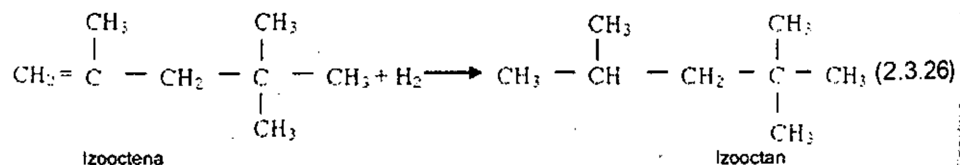
Procedeul constă în dimerizarea i-butenei care conduce la obținerea a doi izomeri ai izooctenei, după care prin hidrogenare se obține izooctanul, potrivit reacțiilor:





Trimetil pentena (TMP 1,2) reacționează în continuare cu izobutena formând trimeri, tetrameri etc., a căror inhibare se realizează prin adaosul de apă și alcooli, care blochează centri activi ai rășinilor schimbătoare de ioni, utilizate drept catalizatori și măresc selectivitatea către formarea de dimeri.

Trimetilpentena se hidrogenează pentru formarea izooctanului, potrivit reacției [8]:



Unitatea de fabricație a izooctanului conține două secții independente și anume: secția de dimerizare și secția de hidrogenare, potrivit schemelor din figura 2.3.11 [8].

Procedeul de dimerizare a izobutenei are loc în fază lichidă în reactoare adiabatice pe catalizatori rășini schimbătoare de ioni, în strat fix de catalizator.

Alcoolul se formează în cursul reacției de dimerizare prin reacția cu mici cantități de apă și olefine prezente în alimentare, dozate astfel încât izooctanul să nu conțină mai mult de 10% oligomeri. În faza de recuperare

se separă izooctena de fracția C_4 nereacționată (rafinatul C_4) și produce un concentrat alcoolic, care se recirculă la dimerizare. Izooctena trece apoi în secția de hidrogenare pentru formarea izooctanului.

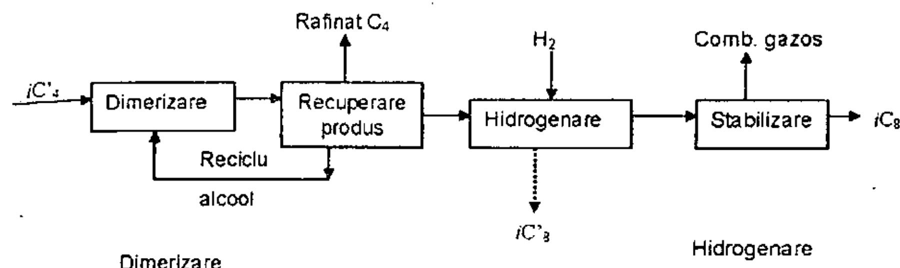


Fig. 2.3.11. Procedeul Nex OCTANE pentru fabricarea izooctanului.

Obținerea izooctanului se poate integra în schema de fabricație a unor rafinării, folosind fracția C_4 de la unitățile de cracare catalitică (FCC) sau uzine petrochimice, folosind efluentul de la dehidrogenarea butanului, așa cum rezultă din figura 2.3.12 și figura 2.3.13.

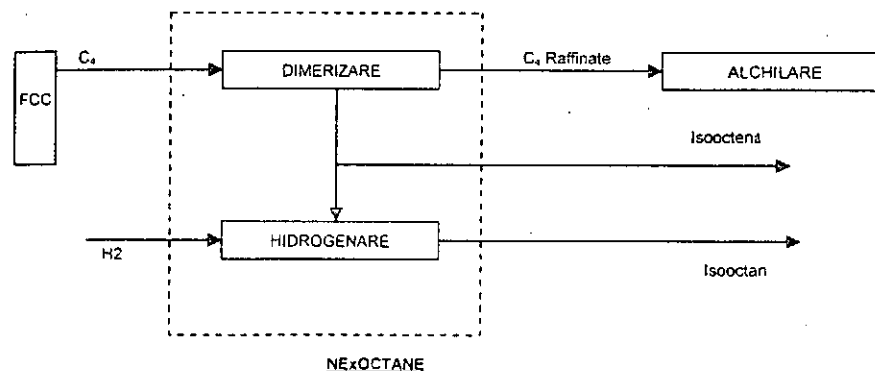


Fig. 2.3.12. Integrarea în rafinărie.

Bilanțul de materiale pentru fabricația de izooctan prin procedeul Nex Octane, din prelucrarea unor fracții C_4 provenită de la FCC și respectiv de la dehidrogenarea *n*-butanului, se prezintă în tabelul 2.3.7.

Bilanțul de materiale a avut în vedere alimentare cu fracție C_4 de la FCC, cu un conținut de cca. 22% izobutenă și efluentul de la dehidrogenare izobutanului cu un conținut de cca. 50% izobutenă, restul fiind izobutan neconvertit.

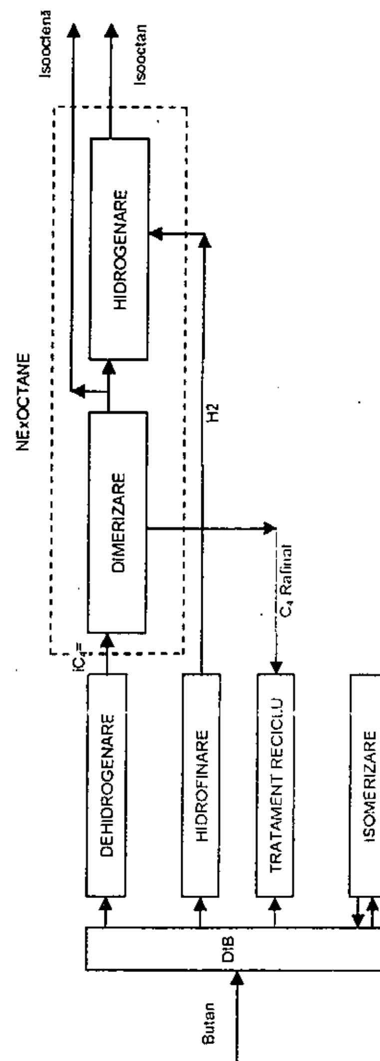


Fig. 2.3.13. Integrarea în unitate petrochimică.

Tabelul 2.3.7

Bilanțul de materiale Nex Octane

	Fr. C_4 FCC kg/h	Fr. C_4 Dehidrogenare C_4 kg/h
Dimerizare		
Alimentare	62 300	154 000
din care iC_4	13 868	77 000
Izooctenă	13 913	78 320
Rafinat C_4	48 553	76 425
Hidrogenare		
Izooctenă	13 913	78 320
Hidrogen	263	1 670
Izooctan	13 847	79 500
Gaz comb.	329	495

Bibliografie

[1] I.Velea și Gh. Ivănuș, *Monomeri de sinteză* vol. 1, Editura Tehnică, 1989.
[2] V. Măcriș, *Separarea Gazelor de piroliză*, Editura Tehnică, 1981.
[3] R.E, Kirk, D.F., Othmer, *Encyclopedie of chemical technology in 1984*, New York, The Interscience Publishers.
[4] Matar, Chemistry of Petrochemical Processes, Ed. 2.
[5] Nelson A Cusher, Robert A. Meyers, *UOP – Butamer Process*, Handbook of Petroleum Refining Processes. Ed. 3, Mc. Graw Hill HandBooks.
[6] C.D. Nenițescu, *Chimie Organică*, Editura Didactică și Pedagogică, Ediția VIII, 1973, București.
[7] C.D. Nenițescu, *Chimie Generală*, Editura Didactică și Pedagogică, 1972, București.
[8] R. Birkhofg, M. Nurminen, Robert A. Meyers, *Nex OCTANE Technology for izooctane production*, Handbook of Petroleum Refining processes, Ed. 3, M.C. Graw Hill HandBooks.
[9] J. Gregor SI, D. Wei, Robert A. Meyers, *UOP Oleflex process for light olefin production*, Handbook of Petroleum Refining Processes Ed. 3, MC Graw Hill Hand books.
[10] Nelson A. Cusher, *UOP – Penex Process*, Handbook of Petroleum Refining Processes, Ed. 3 MC Graw Hill Hand books.

2.4. Butadienă (1,3 butadienă)

Izolată mai întâi de către J.B. Caventon, ca o hidrocarbură necunoscută, în 1863, printre produsele de piroliză ale alcoolului amilic, a fost apoi identificată ca butadienă de către H.E. Armstrong în 1886, printre componenții pirolizei fracțiunilor de petrol [3].

În 1910, S. Lebedev a obținut un polimer cu proprietăți asemănătoare cauciucului prin polimerizarea butadienei, dar fără consistența necesară fabricării anvelopelor pentru automobile [1]. În 1929, E. Tshunker şi W. Bock, chimişti angajați ai I.G.Farber au obținut copolimerul butadien-stirenic care a putut să fie perfecționat şi apoi utilizat în fabricarea anvelopelor, solicitate pentru pregătirile celui de Al Doilea Război Mondial.

Curând, producția de butadienă avea să progreseze în SUA şi Rusia, pornind de la alcool etilic obținut din cereale şi în Germania, prin chimizarea cărbunilor [3].

Înlocuirea cauciucului natural cu cauciuc sintetic a preocupat numeroşi chimişti în tot secolul trecut, datorită cerințelor, tot mai mari de elastomeri, dintre cele două războaie mondiale. Pentru prima oară, cauciucul sintetic a fost obținut la scară industrială în Germania, prin procedeul Kondakov, în cursul Primului Război Mondial, dar de o calitate necorespunzătoare utilizărilor dorite. Cercetările sistematice ale lui Lebedev au condus în 1932 la obținerea unui polimer al butadienei prin procedeul cu sodiu, denumit cauciuc SK.

Cu puțin timp înainte, 1926–1928 chimiştii de la I.G. Farben au obținut polimeri ai butadienei cu sodiu, denumiți Buna (de la butadienă+natrium), de diferite calități comerciale: Buna 32, Buna 85, Buna 115, care se deosebeau prin gradul de polimerizare [4].

Copolimerul butadienei cu stirenul, numit Buna S în Germania, s-a dovedit însă cel mai indicat pentru fabricarea anvelopelor, încă din 1933, fabricat şi în Rusia sub denumirea de SK-S, iar în SUA, sub denumirea de GR.S.

Butadiena constituie principalul monomer pentru fabricarea cauciucurilor sintetice de tipurile: S.B.R. (copolimer cu stirenul), PBR (cauciuc polibutadienic), NBR (cauciuc nitrilic), ClBR (cauciuc cloroprenic) şi altele.

Consumul de butadienă se distribuie pe diferitele tipuri de cauciucuri, latexuri şi copolimeri astfel: 32% cauciucul butadien stirenic, 23% cauciucul polibutadienic, 4% cauciucul cloroprenic, 2% cauciucul nitrilic, 12% latexuri, 11% adiponitril intermediar în fabricarea nylonului, 5% ABS şi 11% diverse alte utilizări.

Producția mondială de butadienă, repartizată pe regiunile mai importante, se prezintă în tabelul 2.4.1 [1; 11].

S.U.A. este un mare producător de butadienă, aşa cum rezultă din datele prezentate în tabelul 2.4.2.

Tabelul 2.4.1

Producția mondială de butadienă [mii t/an]

Zona geografică	Anul								
	1975	1980	1981	1982	1983	1984	1985	2000	2008
Japonia	530	670	500	521	555	620	650	700	800
Europa	1 080	1 710	1 500	1 569	1 722	1 770	1 900	2 300	2 700
America de Nord	1 250	1 750	1 000	987	1 179	1 270	1 900	2 200	2 500
URSS (Rusia) + Europa de Est	300	400	1 000	1 192	1 260	1 310	1 800	2 000	3 130
Alte țări industrializate	75	110	100	52	55	65	110	150	200
TOTAL I	3 235	4 640	4 100	4 291	4 771	5 035	5 369	7 350	9 330
Africa	10	20	23	30	30	30	30	40	30
Orientul Mijlociu	–	–	–	–	–	60	20	65	110
Asia	80	110	110	110	125	130	150	200	350
China	40	80	121	125	125	180	160	200	300
America Latină	80	210	200	175	189	225	250	300	350
TOTAL II	210	420	454	440	469	595	610	805	1 170
TOTAL I şi II	3 445	9 060	4 554	4 731	5 240	5 630	5 979	8 155	10 500

Tabelul 2.4.2

Producția de butadienă în SUA, în 2005

Compania	Producția	Locația
British Petroleum	84.000	Chocolate Bayon Tx
Equistar	392.000	Channelview Tx
Equistar	68.000	Chocolate Bayou Tx
Equistar	90.000	Corpus Christi Tx
Exxon	172.000	Baton Rouge LA
Exxon	147.000	Bay town Tx
Huntsman	420.000	Post Neches Tx
Shell	143.000	Deer Park Tx
Shell	260.000	Norco LA
Texas Petrochemicals	544.000	Houston Tx
TOTAL	2.350.000	–

Principalii exportatori de butadienă sunt: Canada, Europa de Vest, Arabia Saudită şi Coreea de Sud, în timp ce S.U.A., China şi Mexicul sunt cei mai mari importatori de butadienă [11]. În figura 2.4.1 se prezintă principalele căi de valorificare ale componenţilor care constituie fracţia C_4, obţinută din procesele de piroliză ale hidrocarburilor [1].

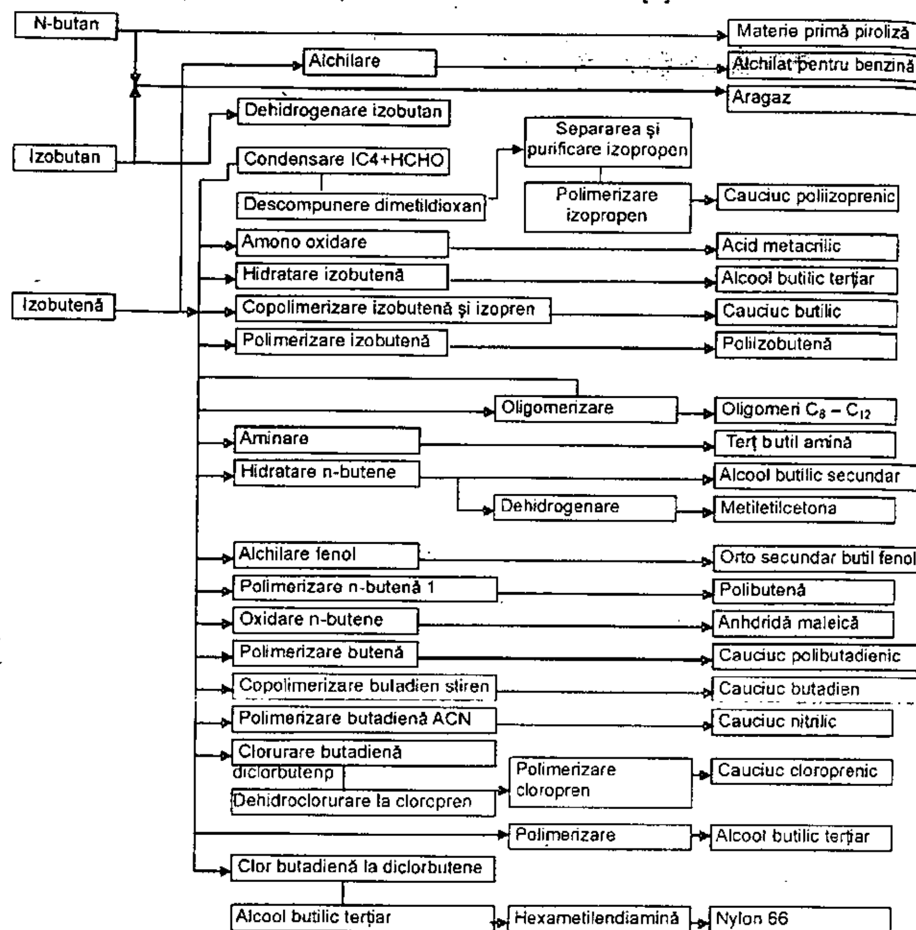


Fig. 2.4.1. Valorificarea fracţiei C_4.

2.4.1. POSIBILITĂŢI DE OBŢINERE

Dintre diferitele reacţii prin care se formează butadiena se tratează mai departe cele care, au sau pot avea o aplicare industrială.

Cracarea unor produse petroliere. Cracarea cu abur (steam-cracking) a unor produse petroliere se aplică astăzi în diferite variante tehnologice, în scopul obţinerii etenei şi propenei. Ca produs secundar rezultă butadiena şi este raţională şi avantajoasă separarea şi valorificarea acesteia (v. şi etena).

Majoritatea producţiei actuale de butadienă, adică peste 95% se obţine pe această cale.

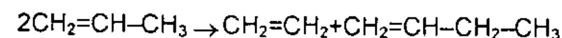
Dehidrogenarea n-butanului şi n-butenelor. Atât din *n*-butan, cât şi din butene se formează la temperaturi înalte (>700 °C), în fază omogenă, butadienă. Cantitatea de butadienă rezultată este foarte mică, predominând alte produse (metan, etan, etenă, propenă şi carbon elementar).

Utilizarea catalizatorilor selectivi de dehidrogenare permite coborârea temperaturii de reacţie, limitează formarea produselor secundare şi măreşte viteza reacţiei. O infuenţă favorabilă are micşorarea presiunii parţiale a reactantului.

Procedeele de dehidrogenare catalitică a *n*-butenelor la butadienă prezintă randamente per trecere scăzute datorită unor considerente de ordin termodinamic. Spre deosebire de acestea, oxidehidrogenarea butenelor la butadienă are loc prin intermediul unor reacţii reversibile exoterme, astfel că se pot obţine randamente superioare per trecere; ca agent de oxidare se poate utiliza fie oxigen pur, fie aer, în care caz azotul serveşte ca diluent în locul aburului. Catalizatorii utilizaţi în procesele de oxidehidrogenare sunt: oxizi de zinc, bismut, bor şi acid fosforic.

Capacitatea mondială actuală a instalaţiilor de butadienă este de 10,5 milioane de tone iar producţia curentă este de 9 milioane de tone.

Disproporţionarea propenei. Etena şi butena se formează printr-o reacţie de disproporţionare a propenei:



$$2CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

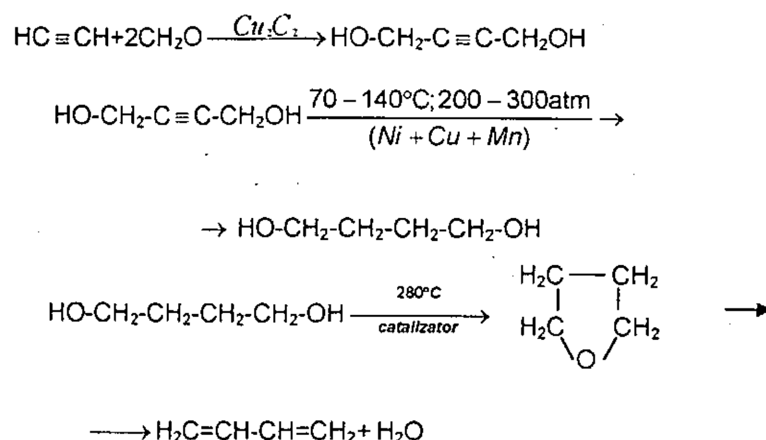
Se folosesc catalizatori de molibden: $Mo(CO)_6$, MoO_3 depuşi pe alumină; conţinutul în molibden este de 7–12%. Un adaos de 2–4% Co micşorează formarea cocsului, fără modificarea activităţii. Conversia propenei este de 43%, iar randamentul transformării în etenă şi butenă de 96%. Condiţiile optime sunt: circa 160 °C la 30 atm.

Presiunea nu influenţează conversia, permite însă reducerea volumului reactorului şi micşorarea timpului de contact.

Butena se prelucrează mai departe prin dehidrogenare la butadienă.

Procedeul nu mai prezintă importanţă în condiţiile actuale când propena este foarte căutată pentru multiplele sale întrebuinţări. Este însă interesantă reacţia inversă.

Procedeul Reppe. În acest procedeu, materia primă o constituie acetilena. Acetilena reacţionează cu formaldehida în prezenţa acetilurii de cupru, formând 1,4-butindiol, care este hidrogenat catalitic la 1,4-butandiol; deshidratarea catalitică a acestuia duce la butadienă (80%):



$$HC\equiv CH+2CH_2O \xrightarrow{Cu_2C_2} HO\text{-}CH_2\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2OH$$

$$HO\text{-}CH_2\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2OH \xrightarrow[(Ni+Cu+Mn)]{70-140°C;\ 200-300atm}$$

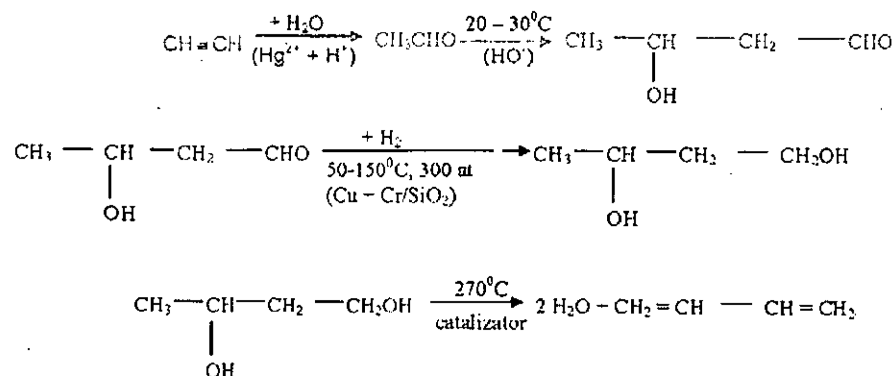
$$\rightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[catalizator]{280°C} \text{(tetrahidrofuran: } H_2C\text{—}CH_2,\ H_2C\text{—}CH_2,\ \text{—O—)} \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2C{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

Procedeul, deşi încercat pe scară industrială, nu s-a dezvoltat, în special din cauza investiţiilor mari şi a necesităţii de a lucra cu acetilenă sub presiune.

Procedeul prin aldol. Ca şi în procedeul Reppe, materia primă o constituie acetilena. Procedeul a fost elaborat şi aplicat în Germania înainte şi în timpul celui de-Al Doilea Război Mondial, constînd în adiţia apei la acetilenă, în prezenţa unui catalizator pe bază de mercur. Acetaldehida formată este condensată; aldolul obţinut este hidrogenat la 1,3-butenglicol, prin deshidratarea căruia se obţine butadienă (81)%:



$$CH\equiv CH \xrightarrow[(Hg^{2+}+H^+)]{+H_2O} CH_3CHO \xrightarrow[(HO^-)]{20-30^0C} CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH_2\text{—}CHO$$

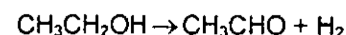
$$CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH_2\text{—}CHO \xrightarrow[50\text{-}150^0C,\ 300\ at\ (Cu-Cr/SiO_2)]{+H_2} CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH_2\text{—}CH_2OH$$

$$CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH_2\text{—}CH_2OH \xrightarrow[catalizator]{270^0C} 2\,H_2O - CH_2{=}CH\text{—}CH{=}CH_2$$

Dezavantajul procedeului constă în numărul mare de faze, presiune de 300–500 atm la faza de dehidrogenare a aldolului, reactoare placate cu cupru şi investiţii mari.

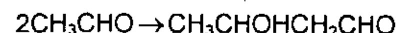
Procedeul Lebedev. În procedeul Lebedev ca şi în procedeul Ostromîslenski materia primă o constituie alcoolul etilic. Butadiena se obţine într-o singură treaptă, printr-un proces catalitic de deshidratare – dehidrogenare a alcoolului etilic la circa 450 °C. Au loc urmatoarele reacţii:

- dehidrogenarea alcoolului etilic:



$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

- condensarea aldolică a acetaldehidei:



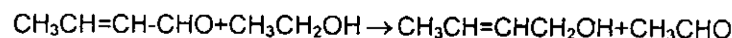
$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CHOHCH_2CHO$$

- deshidratarea aldolului:



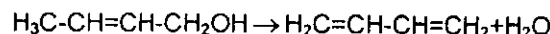
$$CH_3CHOHCH_2CHO \rightarrow CH_3CH = CH\text{-}CHO + H_2O$$

- hidrogenarea crotonaldehidei prin transfer de hidrogen de la alcool etilic:



$$CH_3CH{=}CH\text{-}CHO+CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_2OH+CH_3CHO$$

- deshidratarea alcoolului crotilic cu formarea butadienei:



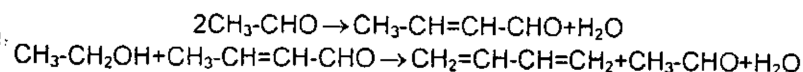
$$H_3C\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2OH \rightarrow H_2C{=}CH\text{-}CH{=}CH_2+H_2O$$

Catalizatorul folosit este un oxid de mangan (catalizator de dehidrogenare) depus pe gel de silice (catalizator de deshidratare) cu adaosuri de oxizi de fier, de zinc şi de titan.

Conversia la o trecere este de 20–25%, randamentul în butadienă atingând 50-60%.

Tehnologia procesului este simplă, însă folosirea unei materii prime scumpe, consumul mare de alcool (2,4 t alcool/t butadienă), investiţiile mari pentru obţinerea alcoolului etilic şi necesitatea purificării suplimentare a butadienei fac ca acest procedeu să fie greu de aplicat.

Procedeul Ostromislenski. Spre deosebire de procedeul Lebedev, în care butadiena se obţine într-o singură treaptă, în procedeul Ostromislenski sunt necesare două trepte: deshidratarea alcoolului etilic la acetaldehidă, urmată de obţinerea butadienei din alcool şi acetaldehidă:



$$2CH_3\text{-}CHO \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO+H_2O$$

$$CH_3\text{-}CH_2OH+CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2+CH_3\text{-}CHO+H_2O$$

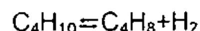
Catalizatorul cel mai eficace pentru obţinerea butadienei din alcool etilic şi acetaldehidă este oxidul de tantal pe gel de silice, concentraţia optimă fiind de 2% oxid metalic faţă de suport.

În literatura de specialitate mai sunt indicaţi oxizii de hafniu şi de thoriu, care dau rezultate destul de bune, precum şi alumina cu care însă se obţin concentraţii mari în butenă.

Randamentul faţă de alcoolul etilic este de 55–60%, faţă de acetaldehidă de 75–80%, randamentul global fiind de 63–65%. Industrial, rezultate optime s-au obţinut cu un raport molar alcool etilic: acetaldehidă de 2,75:1 la 350 °C.

2.4.2. TERMODINAMICA ŞI CINETICA FABRICĂRII BUTADENEI

Termodinamica procesului de dehidrogenare a butanului. Echilibrul reacţiei de dehidrogenare:

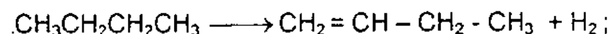


$$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_8 + H_2$$

se poate calcula cu ajutorul ecuaţiei aproximative [6]

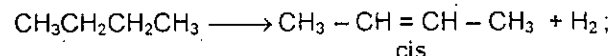
$$\Delta G = 31\,600 - 33{,}6\,T$$

La dehidrogenarea *n*-butanului se formeaza butene normale 1 si 2 (cis şi trans); concomitent au loc reacţii de scindare:



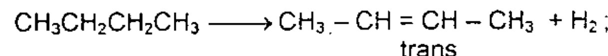
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + H_2;$$

$$\Delta H = +31{,}4 \text{ kcal/mol } (131{,}5 \text{ kJ/mol})$$



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2; \quad \text{cis}$$

$$\Delta H = +28{,}2 \text{ kcal/mol } (118 \text{ kJ/mol})$$



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2; \quad \text{trans}$$

$$\Delta H = +27{,}7 \text{ kcal/mol } (116 \text{ kJ/mol})$$



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH = CH_2 + CH_4;$$

$$\Delta H = +17{,}6 \text{ kcal/mol } (73{,}7 \text{ kJ/mol})$$



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + CH_3 - CH_3;$$

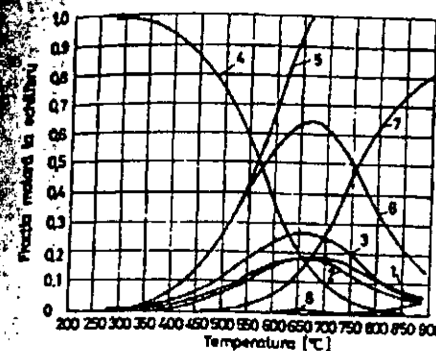
$$\Delta H = +17{,}0 \text{ kcal/mol } (71{,}2 \text{ kJ/mol})$$

Compoziţiile de echilibru ale reacţiei de dehidrogenare a butanului sunt reprezentate în figurile 2.4.2 şi 2.4.3. Alte date termodinamice sunt citate în literatura de specialitate [6].

Deoarece atât la dehidrogenarea termică a *n*-butanului cât şi la dehidrogenarea termică a *n*-butenelor conversia este mică şi reacţiile secundare sunt intense, reacţia de dehidrognare se conduce în prezenţa catalizatorilor.

Creşterea conversiei se poate obţine prin creşterea temperaturii la care se conduce reacţia şi prin micşorarea presiunii. Creşterea temperaturii atrage însă o intensificare a reacţiilor secundare, iar presiunile foarte joase

sunt greu de obţinut industrial, astfel încât se caută echilibrarea acestor doi factori contradictorii.



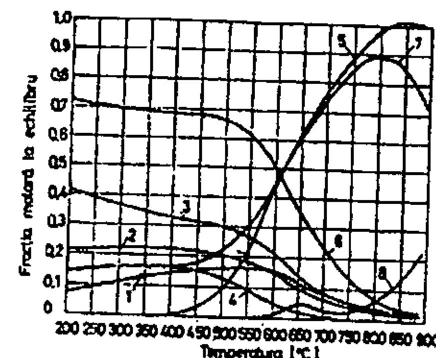
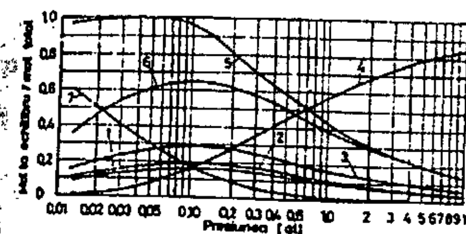


Fig 2.4.2. Compoziţia la echilibrul reacţiei de dehidrogenare în funcţie de temperatură: *a* – la 1 at; *b* – la 125 mm Hg; 1 – 1 - butene; 2 – 2 -*cis*-butene; 3 – 2 -*trans*-butene; 4 – butan; 5- hidrogen; 6 – total butene; 7 – total butadiene; 8 – total acetilene.



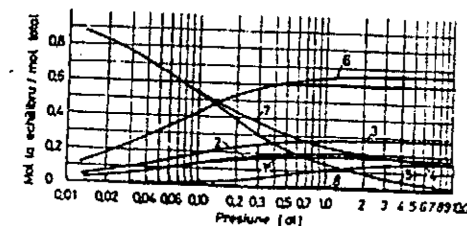
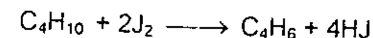
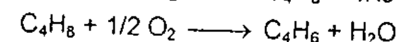


Fig. 2.4.3. Compoziţia la echilibru a reacţiei de dehidrogenare în funcţie de presiune: *a* – la 530 °C; *b* – la 593 °C; 1 – 1-butadienă, 2 – 2-*cis*-butenă; 3 – 2-*trans*-butenă; 4 – butan; 5 – hidrogen; 6 – total butene; 7 – total butadiene; 8 – total acetilene.

Deplasarea echilibrului reacţiilor de dehidrogenare se poate realiza prin folosirea unor acceptori de hidrogen. Rezultate bune s-au obţinut cu iod şi oxigen.



$$C_4H_{10} + 2J_2 \longrightarrow C_4H_6 + 4HJ$$



$$C_4H_8 + 1/2\,O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O$$

Catalizatori de dehidrogenare

O caracteristică a catalizatorilor de dehidrogenare o constituie depunerea de cocs în timpul reacţiei; prin arderea cocsului, pe catalizator, se generează căldura nesesară reacţiei endoterme.

În industrie s-au creat catalizatori specifici pentru anumite tipuri de reacții de dehidrogenare respectiv de regenerare. Unii dintre catalizatorii mai frecvent utilizați sunt cuprinși în tabelul 2.4.3. precizându-se și condițiile de reacție sau de regenerare. [8]

Dezactivarea catalizatorilor, ca urmare a depunerilor de cocs, depinde, printre altele, de coținutul de componentă activă. Regenerarea se execută fie cu aer (mai frecvent), fie cu abur.

Activitatea catalizatorului scade cu numărul operațiilor de regenerare, după cum reiese din figura 2.4.4.

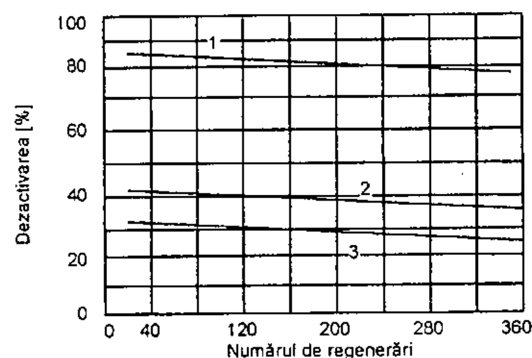


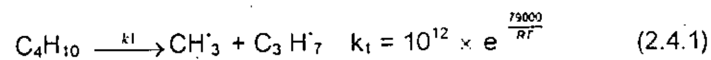
Fig. 2.4.4. Dezactivarea catalizatorului prin regenerare:
1 – randamentul față de butanul transformat;
2 – conversie; 3 – randamentul față de butanul introdus.

Catalizatorul trebuie astfel selecționat încât să permită echilibrarea termică a reacției de dehidrogenare cu cea de formare de cocs, importantă în condițiile de regim adibatic.

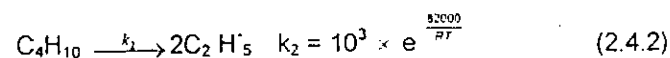
Cinetica. În afara reacțiilor catalitice, la dehidrogenarea *n*-butanului și a *n*-butenelor în condiții industriale se desfășoară și reacții necatalitice, care influențează distribuția finală a produselor de reacție.

Descompunerea termică omogenă a *n*-butanului decurge după un mecanism radicalic, conform schemei urmatoare [7]:

Reacții de inițiere:



$$C_4H_{10} \xrightarrow{k1} CH_3^{\cdot} + C_3H_7^{\cdot} \quad k_1 = 10^{12} \times e^{\frac{79000}{RT}} \qquad (2.4.1)$$



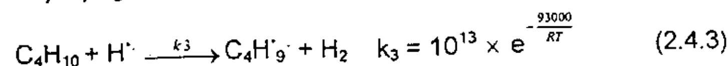
$$C_4H_{10} \xrightarrow{k_2} 2C_2H_5^{\cdot} \quad k_2 = 10^{3} \times e^{\frac{82000}{RT}} \qquad (2.4.2)$$

Tabelul 2.4.3

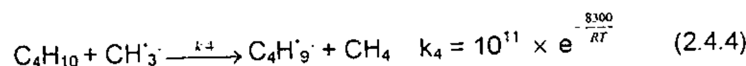
Catalizatori de dehidrogenare

Denumirea comercială	Compoziția [%]	Temperatura [°C]	Viteza volumară [h^{-1}]	Randamentul [%]	Selectivitatea [%]	Durata de funționare între două regenerări [h]	Procedeul de regenerare	Viața catalizatorului [luni]	Hidrocarbura dehidrogenată	Raportul hidrocarburi: abur
1707	18,4 Fe_2O_3 4,6 K_2O 72,4 MgO 4,6 CuO	630	400	20,2	70–73	1	abur	12	butene	1:10–1:14
105	90,0 Fe_2O_3 4,0 Cr_2O_3 6,0 K_2CO_3	620	400	19–20,3	69–75	188				
205	Față de 105 conținutul în K_2CO_3 este mai mare	621–667	500	19,5–20,5	73–75	24	abur	–	butene	1:8
Dow	$Ca_3Ni(PO_4)_6$ + +2% Cr_2O_3, pe suport	565–663	125–175	35–45	90	0,25	aer + abur	9	butene	1:18,20
Houdry	18–20 Al_2O_3 Cr_2O_3	593–671		42,5–49,5	90–94	0,25–0,45	–	–	butan	1:20
		600–621			61,9	0,09–0,14	aer	12	butene	–
1 490	–	649	–	20,5	74	8 000	–	–	–	1:10

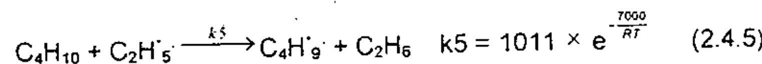
Reacții de propagare:



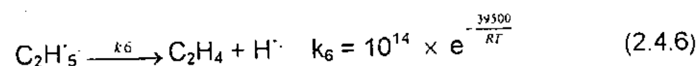
$$C_4H_{10} + H^{\cdot} \xrightarrow{k_3} C_4H_9^{\cdot} + H_2 \quad k_3 = 10^{13} \times e^{-\frac{93000}{RT}} \quad (2.4.3)$$



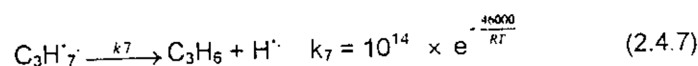
$$C_4H_{10} + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{k_4} C_4H_9^{\cdot} + CH_4 \quad k_4 = 10^{11} \times e^{-\frac{8300}{RT}} \quad (2.4.4)$$



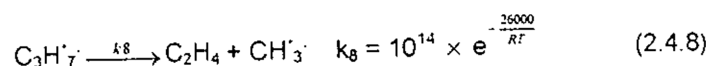
$$C_4H_{10} + C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_5} C_4H_9^{\cdot} + C_2H_6 \quad k5 = 1011 \times e^{-\frac{7000}{RT}} \quad (2.4.5)$$



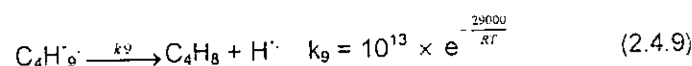
$$C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_6} C_2H_4 + H^{\cdot} \quad k_6 = 10^{14} \times e^{-\frac{39500}{RT}} \quad (2.4.6)$$



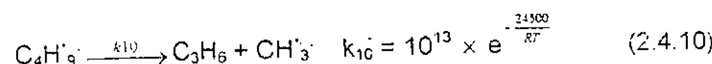
$$C_3H_7^{\cdot} \xrightarrow{k_7} C_3H_6 + H^{\cdot} \quad k_7 = 10^{14} \times e^{-\frac{46000}{RT}} \quad (2.4.7)$$



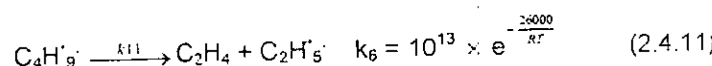
$$C_3H_7^{\cdot} \xrightarrow{k_8} C_2H_4 + CH_3^{\cdot} \quad k_8 = 10^{14} \times e^{-\frac{26000}{RT}} \quad (2.4.8)$$



$$C_4H_9^{\cdot} \xrightarrow{k_9} C_4H_8 + H^{\cdot} \quad k_9 = 10^{13} \times e^{-\frac{29000}{RT}} \quad (2.4.9)$$

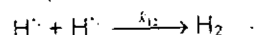


$$C_4H_9^{\cdot} \xrightarrow{k_{10}} C_3H_6 + CH_3^{\cdot} \quad k_{10} = 10^{13} \times e^{-\frac{24500}{RT}} \quad (2.4.10)$$



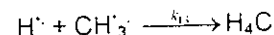
$$C_4H_9^{\cdot} \xrightarrow{k_{11}} C_2H_4 + C_2H_5^{\cdot} \quad k_6 = 10^{13} \times e^{-\frac{26000}{RT}} \quad (2.4.11)$$

Reacții de întrerupere:



$$H^{\cdot} + H^{\cdot} \xrightarrow{k_{12}} H_2$$

k_{12} având valori foarte mici

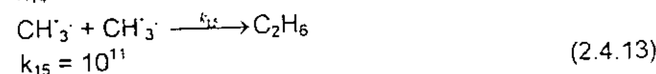


$$H^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{k_{13}} H_4C$$

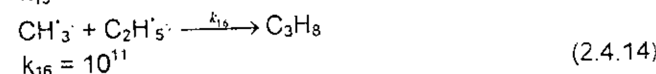
k_{13} având valori foarte mici



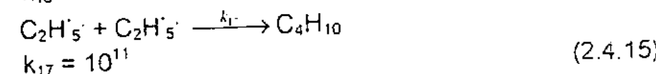
$$H^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_{14}} C_2H_6 \quad k_{14} = 10^{13} \quad (2.4.12)$$



$$CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{k_{15}} C_2H_6 \quad k_{15} = 10^{11} \quad (2.4.13)$$

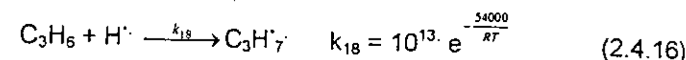


$$CH_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_{16}} C_3H_8 \quad k_{16} = 10^{11} \quad (2.4.14)$$

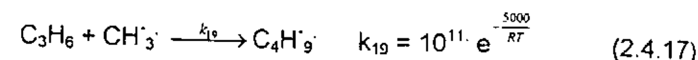


$$C_2H_5^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_{17}} C_4H_{10} \quad k_{17} = 10^{11} \quad (2.4.15)$$

Reacții secundare:



$$C_3H_6 + H^{\cdot} \xrightarrow{k_{18}} C_3H_7^{\cdot} \quad k_{18} = 10^{13} \cdot e^{-\frac{54000}{RT}} \quad (2.4.16)$$



$$C_3H_6 + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{k_{19}} C_4H_9^{\cdot} \quad k_{19} = 10^{11} \cdot e^{-\frac{5000}{RT}} \quad (2.4.17)$$

Mecanismul propus corespunde datelor experimentale (descompunerea termică a n-C_4H_{10} la 400–560 °C, 1 atm și conversii de 10–50%) iar cantitatea de butan transformat este dată de ecuația:

$$-\frac{d[C_4H_{10}]}{dt} = (k_3[H_2^{\cdot}] + k_4[CH_3^{\cdot}] + k_5[C_2H_5^{\cdot}])[C_4H_{10}] \quad (2.4.18)$$

În reacțiile de propagare, hidrogenul este produs numai în reacția (2.4.3), metanul în (2.4.4) și etanul în reacția (2.4.5), astfel încât ecuația devine:

$$-\frac{d[C_4H_{10}]}{dt} = \frac{d}{dt}[([H_2] + [CH_4] + [C_2H_6])]$$

Constantele de viteză de reacție, determinate pe baza datelor experimentale și deduse din ecuația reactorului cu deplasare totală, verifică la conversii incipiente atât un ordin 1 și un ordin 2 al sistemului de reacții menționate. Se pare că la conversii mai mari ordinul real de reacție este situat între 1 și 2.

Ecuațiile de viteză corespunzătoare acestor ordine și pe baza cărora se poate calcula cantitatea de butan descompusă omogen sunt:

$$r_1 = 54 \times 10^{12} \times e^{\frac{-54000}{RT}} \times [C_4H_{10}]$$

$$r_2 = 0{,}032 \times 10^{14} \times e^{\frac{-56800}{RT}} \times [C_4H_{10}]^2$$

Dehidrogenarea n-butanului pe catalizatori pe bază de oxid de aluminiu și oxid de crom este determinată de viteza de reacție de pe suprafața catalizatorului.

În reacții secundare butanul este distrus prin cracare omogenă, după o cinetică de pseudoordinul 1; butena este cracată cu aceeași viteză ca și butanul. Produsele de reacție nu blochează centrele active ale catalizatorului, neintervenind astfel în expresia vitezei globale de reacție.

Reacția principală de dehidrogenare a butanului pe suprafața catalizatorului necesită prezența unui centru activ dublu; ecuația de viteză este de tipul:

$$r_{m1} = \frac{c_2\left(p_A - \frac{p_R p_S}{p_{H2}}\right)}{\left(1 + p_A K_A + p_R K_R + B\right)^2} \tag{2.4.19}$$

La conversie nulă (viteza de volum infinită) expresia (1) se reduce la viteza inițială:

$$r_{m1} = \frac{c_2 p}{\left(1 + p_A K_A\right)^2} \tag{2.4.20}$$

care poate fi scrisă şi sub forma:

$$\sqrt{\frac{p_A}{r_{m1}}} = \frac{1}{\sqrt{c_2}} + \frac{K_A}{\sqrt{c_2}} p_A \tag{2.4.21}$$

Reprezentarea $\sqrt{p_A / r_{m1}} = f(p_A)$ indică o dreaptă, din panta şi intersecția căreia rezultă:

c_2(571 °C) = 0,0676, mol/kg catalizator.h.atm;

K_A(571 °C) = 0,450 1/atm.

Folosind valoarea constantei de echilibru dedusă din extrapolarea vitezei de reacție la o viteză de volum nulă:

$$\lg K = -\frac{28800}{4,575T} + 6,7532$$

ecuația de viteză (2.4.19) devine:

$$r_{m1} = \frac{c_2\left(p_A - \frac{p_R p_S}{K}\right)}{\left[1 + p_A K_A + p_{RS}\left(K_R + K_S\right)\right]} \tag{2.4.22}$$

în care $p_{RS} = (p_R + p_S)/2$ este presiunea parțială medie a hidrogenului şi butenelor.

Vitezele reacțiilor secundare au expresiile:

- cracarea butanului: $r_{m2} = k_2 p_A$ (2.4.23)

- cracarea butenelor: $r_{m3} = k_2 p_R$ (2.4.24)

După determinarea experimentală a constantelor de viteză şi de echilibru, ecuațiile de viteză (2.4.22) – (2.4.24) se introduc în ecuația caracteristică a reactorului catalitic:

$$\frac{W}{F} = \int_0^x \frac{dx}{r_m} \tag{2.4.25}$$

Din rezolvarea simultană a celor trei ecuații de tip (2.4.25), corespunzătoare vitezelor r_{m1}, r_{m2}, r_{m3} rezultă reprezentările din figurile 2.4.4 – 2.4.7.

Din exeminarea acetora reiese că producția de butene este favorizată de creşterea temperaturii şi de scăderea presiunii. Selectivitatea este de asemena, sensibil îmbunătățită prin scăderea presiunii.

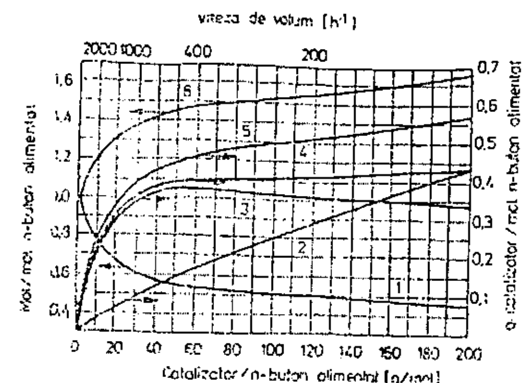


Fig. 2.4.4. Distribuția produşilor de reacție la dehidrogenarea catalitică a n-butanului la 1 at şi 571 °C:
1 – n-butan nereacționat; 2 – produse de dezalchilare; 3 – butene; 4 – hidrogen; 5 – n-butan transformat; 6 – total moli de produs.

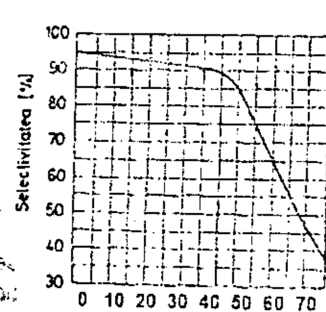


Fig. 2.4.5. Variația selectivității în funcție de conversie

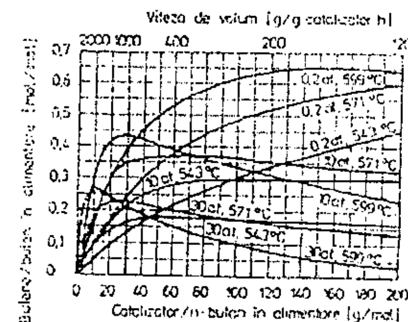


Fig. 2.4.6. Variația conversiei butanului la butene în funcție de viteza de volum, de presiune şi de temperatură

Rezultatele calculate, reprezentate în figurile 2.4.4 – 2.4.7, au fost confirmate experimental satisfăcător şi ele pot fi utilizate pentru a obține o imagine a influenței variației diferiților parametri [1].

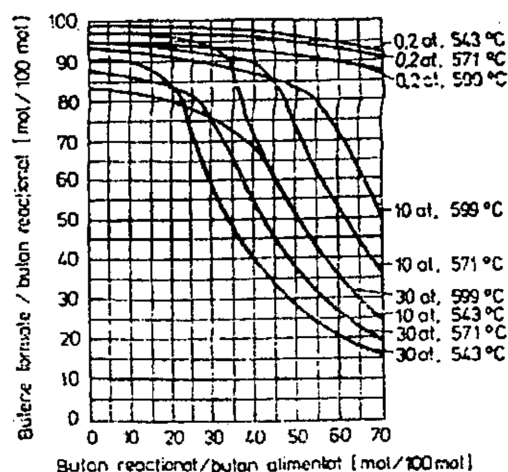


Fig. 2.4.7. Variaţia randamentului transformării butanului în butene, în funcţie de conversie, de presiune şi de temperatură.

2.4.3. TEHNOLOGIE

2.4.3.1. Dehidrogenarea catalitică a n-butanului la n-butene

Temperatura optimă pentru desfăşurarea reacţiei de dehidrogenare a n-butanului este cuprinsă între 540 şi 595 °C. La temperaturi mai joase decât 510 °C, condiţiile echilibrului termodinamic sunt neeconomice pentru exploatare. Datorită caracterului puternic endoterm al reacţiei de dehidrogenare a n-C_4H_{10} este necesară asigurarea fluxului caloric corespunzător. Reacţia principală de dehidrogenare este însoţită de reacţii secundare (cracare) şi de depuneri de cocs pe suprafaţa catalizatorului; pentru reactivare este necesară îndepărtarea cocsului, prin ardere. Cantităţile mari de căldură care se dezvoltă impun limitarea şi reglarea temperaturii în perioada de regenerare, deoarece peste 700 °C, catalizatorul îşi pierde activitatea.

Diferitele scheme tehnologice pentru dehidrogenarea n-C_4H_{10} se deosebesc în primul rând prin modul în care se realizează fluxul de energie calorică în zona de reacţie, prin tipul constructiv al reactorului şi prin modul de circulaţie al catalizatorului.

Dehidrogenarea n-butanului în reactoare tubulare cu încălzirea exterioară şi catalizator în strat fix

Butanul, în prealabil uscat (fig. 2.4.8) este evaporat şi supraîncălzit, întâi la 120 °C, apoi la 590 °C, temperatură la care este introdus în reactor. Acesta este încălzit cu gaze de ardere la 650 °C.

La ieşirea din reactor, produsele de reacţie sunt condensate fracţionat prin scădere de temperatură şi comprimate în trepte.

Condensatul se separă de gaz şi constituie fracţiunea butan-butene. Gazul necondensat trece în absorberul care foloseşte o fracţiune mai grea de hidrocarburi pentru separarea prin spălare a hidrocarburilor C_4. Gazul neabsorbit, format din hidrogen şi hidrocarburi uşoare (C_2,C_3), se evacuează din sistem.

Hidrocarburile C_4 absorbite sunt recuperate în coloana de desorbţie şi condensate.

Din cauza depunerilor de cărbune pe catalizator, după circa 1–2 h se impune regenerarea catalizatorului la aproximativ 600–650 °C.

Viteza volumară este de 2100 l/l catalizator/h, ceea ce corespunde unui timp de contact al butanului cu catalizatorul de 1,8 s. Gradul de transformare al butanului la o singură trecere este de aproximativ 25%, iar prin recircularea butanului nereacţionat atinge 80% [1].

Deoarece oxizii de fier favorizează depunerile de cocs pe suprafaţa catalizatorului, se recurge la un oţel aliat inoxidabil care trebuie să prezinte rezistenţă mecanică corespunzătoare la temperaturile de lucru.

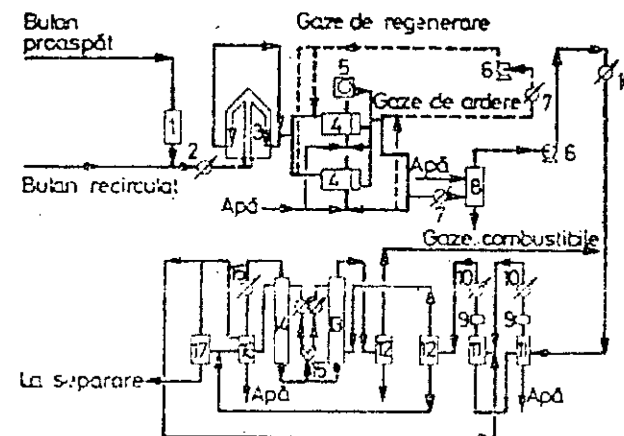


Fig. 2.4.8. Schema tehnologică a instalaţiei de dehidrogenare a n-butanului la n-butene în reactoare tubulare:
1 – uscător; 2 – evaporator; 3 – cuptor de preîncălzire; 4 – reactoare tubulare; 5 – generator de gaze; 6 – suflantă; 7 – schimbător de căldură; 8 – coloană de răcire, 9 – compresor; 10 – răcitoare; 11, 12 – separatoare; 13 – coloană de absorţie; 14 – coloană de distilare; 15 – condensatoare; 16 – rezervoare.

Dehidrogenarea n-butanbului fără încălzire exterioară şi cu catalizator sferic mobil. Schema este reprezentată în figura 2.4.9.

Catalizatorul, a cărui compoziţie este Al_2O_3 90%, Cr_2O_3 8 % şi K_2O 2% are formă sferică şi circulă împreună cu reactantul.Sunt necesare două

reactoare dintre care într-unul se regenerează permanent catalizatorul. Condițiile de lucru sunt:

- viteza volumară a butanului la 200 °C, Nm^3/m^3. h — 700
- volumul efectiv de catalizator, m^3 — 2,3
- conversia, % — 20
- selectivitatea, % — 80–85
- randamentul, % — 16–17
- debitul de catalizator, kg/kg butan — 8,5
- temperatura catalizatorului la intrarea în reactor, °C — 610–620

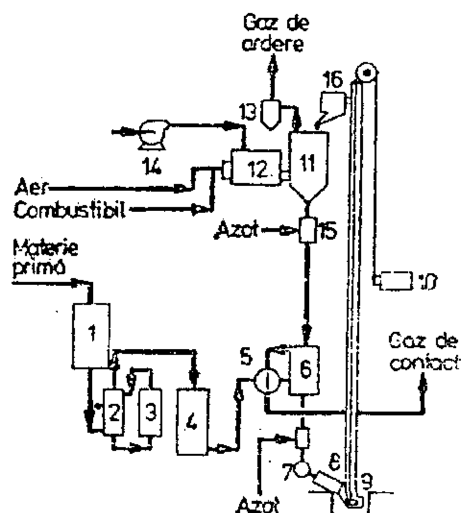


Fig. 2.4.9. Schema tehnologică a procesului de dehidrogenare a *n*-butanului cu catalizator sferic mobil (fără încălzire exterioară): 1 – rezervor de presiune; 2 – vas tampon; 3 – elevator, 4 – uscător; 5 – schimbător de căldură; 6 – reactor; 7 – supapă de reglare; 8 – buncăr pentru catalizator; 9 – elevator cu cupe; 10 – motor pentru antrenarea elevatorului; 11 – regenerator; 12 – cuptor pentru obținerea gazelor de ardere necesare regenerării; 13 – ciclon; 14 – suflantă; 15 – dispozitiv de închider; 16 – buncăr.

Vaporii de butan uscați și supraîncălziți intră în partea inferioară a reactorului. Temperatura de lucru este de 575–600°C. În gazul de reacție la ieșirea din reactor, pentru răcirea bruscă se injectează apă, coborându-se temperatura până la aproximativ 450 °C. După ce trece prin schimbătorul de căldură pentru preîncălzirea vaporilor de butan, gazul de reacție este dirijat la instalația de separare a fracțiunii C_4, de unde butanul nereacționat este recirculat la dehidrogenare.

Catalizatorul este evacuat continuu din reactor și transportat la regenerare; încălzirea la temperatura necesară se realizează cu ajutorul gazelor de ardere. Consumul de catalizator este de 3,5–4 kg/t de produs

finit. S-au determinat experimental ecuații cinetice pentru reacția efectuată în condițiile expuse mai înainte.

La un timp de staționare al catalizatorului între 15 și 30 min, la o viteză volumară de 500–3000 h^{-1} și 525–550 °C, viteza de reacție este proporțională cu presiunea parțială a butanului, conform relației:

$$r = k.p_{C_4H_{10}}\left(1-\frac{p_{C_4H_8}.p_{H_2}}{p_{C_4H_{10}}.K_p}\right) - \frac{[butene]}{cat.h} \quad (2.4.28)$$

în care k este constanta de viteză globală, iar K_p constanta de echilibru dată de relația:

$$\lg K_p = -\frac{5924,3}{T} + 2,9064\lg T - 0,611.10^{-3}T - 0,2445.10^{-6}T^2 + 0,1117.10^{-9}T^3 - 1,2077 \pm 0,03 \quad (2.4.29)$$

valabilă între 600 și 1000 K. Constanta de viteză k are valori cuprinse între 160, la 525 °C și 900, la 550 °C.

Ecuația (2.4.28) este valabilă pe un interval larg (grad de transformare 7–32%, presiune parțială a butanului 0,1–0,8 atm). Enegia de activare este 46 ± 3 kcal/mol (193 kJ/mol); compoziția butenelor obținute este apropiată de compoziția de echilibru.

Dehidrogenarea n-butanului în strat fluidizat

După uscare (fig. 2.4.10) fracțiunea de *n*-butan este evaporată și vaporii sunt supraîncălziți în cuptor la aproximativ 550 °C, după care intră în reactorul cu strat fluidizat. În reactor catalizatorul regenerat este alimentat continuu prin cădere liberă, reacția de dehidrogenare are loc la aproximativ 580 °C, căldura necesară reacției fiind adusă de masa de catalizator. Catalizatorul antrenat de produsele de reacție este separat într-o baterie de cicloane cuplate în serie și readus în zona stratului fluidizat. Compoziția gazelor rezultate este dată din tabelul 2.4.4.

După ieșirea din reactor, produsele de reacție sunt răcite succesiv prin injecție directă de apă sub presiune în cazanul recuperator și cu apă rece într-un condensator pentru separarea hidrocarburilor grele, după care sunt trimise la instalația de separare a fracțiunii butan-butene.

Regenerarea se realizează prin arderea în strat fluidizat a cărbunelui depus pe catalizator. Catalizatorul antrenat în gazele de ardere se separă în prima treapta cu cicloane, gazele trecând apoi într-un cazan recuperator și prin filtrele electrice, înainte de a fi evacuate în atmosferă.

Circulația catalizatorului din reactor în regenerator se realizează prin transport pneumatic, iar circulația din regenerator în reactor se face prin cădere liberă, pe o conductă în care are loc reacția de reducere a oxizilor de crom. Prin măsurarea și reglarea căderilor de presiune se reglează greutatea specifică a stratului fluidizat și înălțimea acestuia în reactor și regenerator.

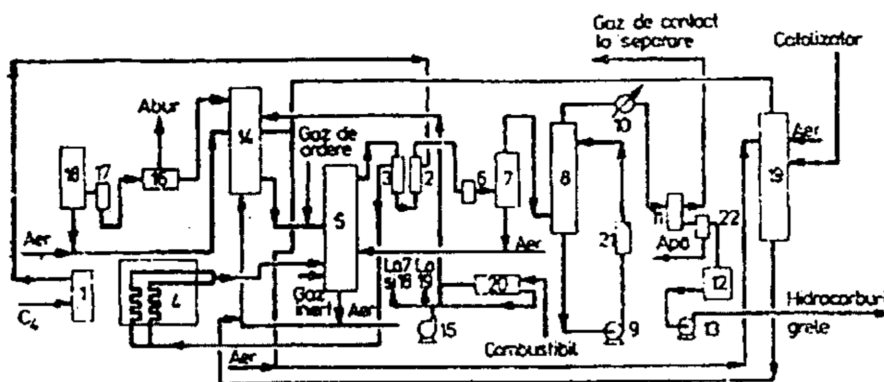


Fig. 2.4.10. Schema tehnologică a procesului de dehidrogenare a *n*-butanului în strat fluidizat:
1 – uscător; 2 – separator; 3 – evaporator; 4 – cuptor cu gradient de temperatură pentru supraîncălzirea butanului; 5 – reactor în strat fluidizat; 6 – vas de umectare; 7, 16 – cazane recuperatoare; 8 – coloană de spălare; 9, 13 – pompe; 10 – condensator; 11, 22 – separatoare; 12 – rezervor; 14 – regenerator; 15 – turbosuflantă; 17 – ciclon; 18 – filtru electric; 19 – rezervor pentru catalizator; 20 – focar sub presiune; 21 – schimbător de căldură.

Tabelul 2.4.4

Compoziția gazelor de dehidrogenare a butanului în stratul fluidizat

Compoziția	Conținutul [%vol] (în condiții industriale)
CO_2	0,96
H_3	1,70
CH_4	2,84
C_2H_6	2,85
C_2H_4	0,95
C_3H_8	1,92
C_3H_6	3,88
C_4H_{10}	52,30
C_4H_8	31,10
C_4H_6	1,52

Industrial, se ating conversii de 33% și selectivități de 70%. Din cauza secțiunii mari a reactorului, gazele care ies din stratul fluidizat au o durată de staționare relativ mare la temperatură înaltă, favorizând reacțiile secundare. S-a dovedit că introducerea unor serpentine de răcire deasupra stratului fluidizat duce la o îmbunătățire a randamentului. Particulele de catalizator antrenate permit atingerea unui coeficient de transfer caloric mare (K=100 kcal/m^3.h.grd).

2.4.3.2. Dehidrogenarea n-butanului la buadienă într-o singură treaptă

Procedeul permite atât obținerea concomitentă a butadienei și butenelor în raport stabilit pornind de la butan, cât și obținerea butadienei din butene. Dacă procedeul se aplică numai pentru obținerea butadienei, butenele și butanul se recirculă la dehidrogenare.

În procesul de dehidrogenare are loc și formarea de produse secundare care constau din gaze ușoare cu cantități mici de polimeri și cocs. Îndepărtarea cocsului depus pe suprafața catalizatorului se realizează prin fucționarea ciclică a reactoarelor adiabatice, cantitatea de căldură dezvoltată prin arderea cocsului fiind apropiată ca valoare de căldura necesară reacției de dehidrogenare; reactoarele se dimensionează astfel încât cantitatea de căldură dezvoltată în perioada de regenerare să fie acumulată și folosită în perioada de reacție. În figura 2.4.11 este reprezentat bilanțul termic pentru o instalație alimentată cu 35% *n*-butene și 65% *n*-butan, în funcție de viteza volumară. Curbele corespund cantităților de căldură cerute de reacția de dehidrogenare, respectiv degajate de reacția de ardere; intersecția lor corespunde regimului adibatic al procesului.

Stratul de catalizator din reactor este alcătuit din catalizatorul propriu-zis și un material inert, care acumulează căldură în perioada de regenerare și o cedează în perioada de reacție. Cantitatea de inert se determină pe baza bilanțului termic; raportul catalizator: material inert este de 1: 3 (în greutate) [1;9].

Ca materiale inerte se pot folosi: oxidul de aluminiu topit, cărămida refractară, cuarțul, bentonita, caolinul. Cel mai bun material îl constituie oxidul de aluminiu topit în arc electric și care se folosește în granule de mărime 4-8 mm (greutatea specifică 2,85 kgf/dm^3, căldura specifică 0,35 cal/g.grd).

Schema tehnologică pentru obținerea butadienei este reprezentată în figura 2.4.12.

Butanul proaspăt împreună cu fracțiunea butan-butenă recirculată din secția de separare a butadienei, astfel încât să formeze un amestec de 73% butan și 27% butene, este preîncălzit la temperatura de reacție și introdus în reactor la 2,5 atm. Produsele de reacție sunt răcite prin contact direct cu un ulei aromatic la 43,3 °C și apoi comprimate pentru a putea fi introduse în secția de fracționare a gazelor.

Pentru producerea butadienei, temperatura de lucru este cuprinsă între 565 și 620 °C, viteza volumară calculată pentru materia primă lichidă este de 1,8–2 h^{-1} și presiunea absolută de 130–180 mm Hg.

Reactoarele, amplasate orizontal și construite din oțel-carbon, au diametrul de 3,7 – 5,8 m, iar lungimea de 6,5 – 13 m. Masa de contact (până la 40 m^3) formată din catalizator și granule de alumină este așezată pe un grătar orizontal perforat formând un strat de 1 m înălțime. Părțile metalice ale reactorului sunt placate cu: aliaje cu 27% crom, samotă sau magnezită sau plăci de ceramică; pentru protecția ventilelor se folosește stelit.

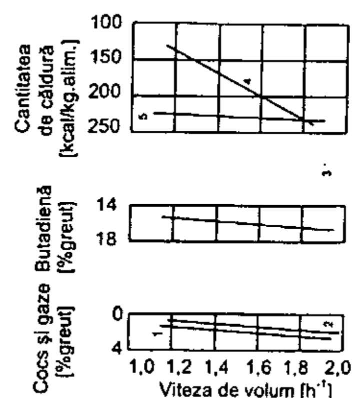


Fig. 2.4.11. Dehidrogenarea unui amestec de 35% n-butene şi 65% n-butan la 593 °C şi 12,6 mm Hg: 1 – cocs; 2 – hidrocarburi C_3 şi mai uşoare; 3 – butadienă; 4 – căldura de reacţie; 5 – căldura de combustie a cocsului.

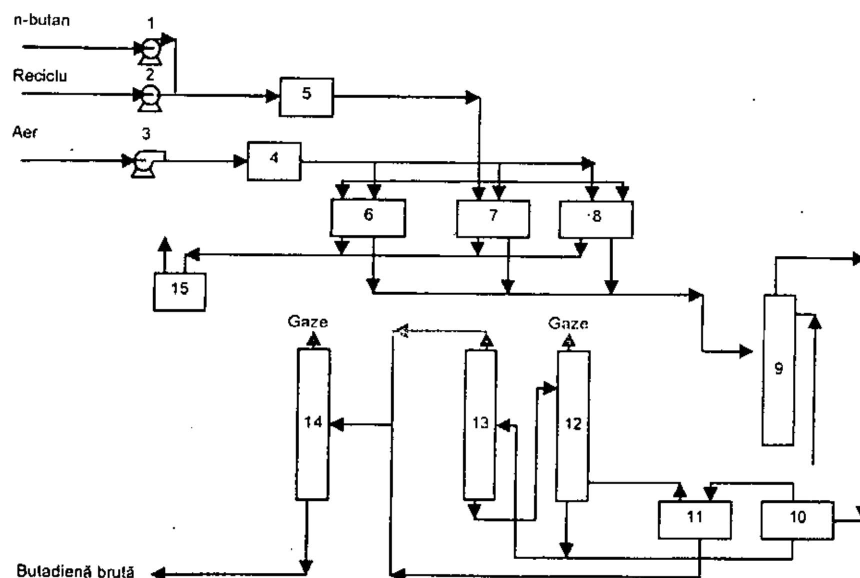


Fig. 2.4.12. Schema tehnologică a instalaţiei de dehidrogenare a butanului într-o treaptă: 1, 2 – pompe; 3 – compresor aer; 4 – încălzitor aer; 5 – cuptor; 6, 7, 8 – reactoare; 9 – coloană răcire; 10 – compresore cu 4 trepte; 11 – vas detentă; 12 – absorber; 13 – striper; 14 – coloană de depropanare; 15 – cazan recuperator.

Aerul necesar regenerării este comprimat la circa 2 atm, preîncălzit prin combustie directă cu gaz şi introdus în reactor pentru regenerare.

Gazele de combustie care ies din reactor trec la un cazan recuperator de căldură pentru producerea de abur de 17 atm.

Pentru asigurarea unei alimentări continue cu hidrocarburi şi aer necesar regenerării în regim de lucru discontinuu, ciclul trebuie să satisfacă următoarele cerinţe:

- durata totală a ciclului trebuie să fie egală cu perioada de lucru plus perioada de regenerare şi de purjare;
- numărul de reactoare în perioada de lucru trebuie să fie egal cu raportul dintre durata perioadei de lucru şi perioada totală, înmulţit cu numărul total de reactoare;
- numărul de reactoare în regenerare trebuie să fie egal cu raportul dintre durata de purjare şi perioada totală, înmulţit cu numărul total de reactoare.

În cazul a cinci reactoare, două dintre ele se află în reacţie, două în regenerare şi unul în purjare.

Reactoarele sunt grupate, de obicei, în baterii care funcţionează într-un ciclu închis. Numărul reactoarelor poate fi diferit, nu mai mic însă de trei (un număr mic de instalaţii au montate 6, 7 sau 8 reactoare, majoritatea având grupuri de câte cinci). Se observă tendinţa reducerii perioadei de reacţie de la 8 – 9 min. la 5 min. şi mărirea duratei operaţiilor intermediare peste 3 min, ceea ce permite eliminarea mai completă a oxigenului sau a hidrocarburilor.

Închiderea şi deschiderea alternativă a ventilelor, esenţială pentru desfăşurarea corectă a procesului, este comandată de un regulator cu program şi funcţionarea acestora este permanent controlată şi semnalizată optic la tabloul de comandă.

Gazul care iese din reactor conţine circa 10% butadienă, 40% butene şi 43% butan, este răcit brusc prin contact cu un ulei aromatic la 45 °C, după care este comprimat şi spălat cu o fracţiune de petrol pentru reţinerea hidrocarburilor uşoare formate în timpul reacţiei; restul, format din fracţiunea C_4, este trimis la separarea butadienei.

Compoziţia materiei prime şi a produselor de reacţie, în vederea obţinerii unui randament maxim în butadienă, sunt date în tabelul 2.4.5.

Condiţiile de reacţie sunt urmatoarele:

– temperatura, °C	600–620
– presiunea, mm Hg	130–180
– viteza efectivă a hidrocarburilor, m/s	5
– randamentul în butadienă (inclusiv pierderile la separare)%	50–62
– viteza volumară (lichid), h^{-1}	1,8–2,0

Prin modificarea corespunzătoare a regimurilor de lucru (în special a presiunii) se poate obţine o producţie concomitentă de butadienă şi butene (tabelul 2.4.6).

Selectivitatea formării butenelor şi butadienei atinge 78% mol faţă de butanul proaspăt.

Deoarece alături de n-butan se dispune de cele mai multe ori şi de *n*-butene, s-au efectuat încercări ca acestea să fie folosite ca materie primă în instalaţiile de dehidrogenare într-o treaptă.

Tabelul 2.4.5

Dehidrogenarea n-butanului pentru obţinerea unui randament maxim în butadienă

Componente	Compoziţia alimentării [%gr]		Produsul obţinut, faţă de materia proaspătă			
	Materie primă proaspătă	Total (proas-pată+ recirculată)	La ieşirea din reactor	Gaz combustibil	Butadienă	Pierderi
Hidrogen	–	–	1,1	5,5	–	–
Metan	–	–	1,3	6,5	–	–
Etenă	–	–	0,8	4,0	–	–
Etan	–	–	0,8	4,0	–	–
Propenă	–	–	1,4	6,9	–	–
Propan	–	–	0,7	3,4	–	–
Izobutan	1,5	3,9	3,6	–	–	–
Izobutenă	–	6,8	6,9	0,5	–	–
n-Butene	–	24,7	25,0	0,5	1,0	–
n-Butan	98,5	64,3	44,7	1,0	–	–
Butadienă	–	03	11,8	0,5	56,7	–
Pentan şi hidrocarburi superioare	–	–	0,3	1,5	–	–
Cocs	–	–	1,3	–	–	6,5
Alţi compuşi	–	–	0,3	–	–	1,5
Total	100,0	100,0	100,0	34,3	57,7	8,0
Selectivitatea formării butadienei din butanul consumat:						
% gr.	–	–	59,9	–	57,6	–
% mol.	–	–	64,3	–	61,9	–

Tabelul 2.4.6

Dehidrogenarea n-butanului pentru obţinerea simultană a butadienei şi butenelor

Componente	Compozitia alimentării [%gr]		Produsul obţinut, faţă de materia proaspătă				
	Materie primă proaspătă	Total (proas-pătă+ recirculată)	La ieşirea din reactor	Gaz combu-stibil	Buta-dienă	Butene	Pierderi
Hidrogen	–	–	1,5	3,1	–	–	–
Metan	–	–	2,7	5,5	–	–	–
Etan,etenă	–	–	2,7	5,5	–	–	–

Tabelul 2.4.6 (continuare)

Propenă	–	–	2,0	4,1	–	–	–
Propan	–	–	0,8	1,7	–	–	–
Izobutan	4,5	5,0	2,8	–	–	–	–
Izobutenă	–	–	2,4	–	–	5,0	–
Butadienă	–	–	6,4	–	12,7	0,4	–
n-Butene	–	–	28,5	0,2	0,2	58,1	–
n-Butan	95,5	95,5	48,6	0,2	–	–	–
Pentan şi hidrocarburi superioare	–	–	0,3	0,6	–	–	–
Cocs	–	–	1,0	–	–	–	2,1
Pierderi	–	–	0,3	–	–	–	0,6
	100,0	100,0	100,0	20,9	63,5	12,9	2,7
Selectivitatea formării n-butenelor şi butadienei din butanul transformat:							
% greut.	–	–	75,3	–	57,6		–
% mol.	–	–	78,4	–	61,9		–

Din tabel rezultă că selectivitatea şi eficacitatea transformării în butadienă a materiilor prime cu un conţinut mare în butene sunt superioare cazului în care se alimentează numai cu *n*-butan.

Procesul poate fi folosit şi pentru dehidrogenarea altor hidrocarburi. Trebuie menţionată, de asemenea, posibilitatea obţinerii simultane a butadienei şi izoprenului, supunând dehidrogenării un amestec de hidrocarburi n-C4 şi i-C5 (v. izopren).

Dehidrogenarea catalitică a n-butenelor la butadienă.

Materia primă de la care se porneşte o constituie olefinele C_4 obţinute în cantităţi mari din instalaţiile de cracare catalitică din rafinăriile de petrol sau fracţiune de butan-butene obţinută prin dehidrogenarea n-butanului, printr-unul din procedeele descrise anterior. Compoziţia fracţiunii C_4 în % mol., obţinută în instalaţiile de cracare catalitică în strat fluidizat, este următoarea: propan 0,5; izobutan 26,0 – 38,5; n-butan 6,5 – 9,5; izobutene 13 – 19; 1-butenă 9 – 12; 2-butenă 27-36; C_{5+} 0,5; iar a fracţiunii butan-butene, obţinută prin dehidrogenarea *n*-butanului, în % greut., este următoarea: etan 0,1; izobutenă 5,0; butadienă 1,0; *n*-butene 78,0; *n*-butan 15,0; C_{5+} 0,4.

Din fracţiunea C_4 este îndepărtată izobutenă prin extracţie cu acid sulfuric, după care se separă *n*-butanul de *n*-butene, prin distilarea extractivă cu furfurol, cu acetonă sau cu acetonitril.

Catalizatorii folosiţi industrial pentru dehidrogenarea butenelor sunt: oxid de magneziu sau fier promotat, oxid de zinc promotat cu cromat de calciu şi oxid de aluminiu, oxid de crom depus pe oxid de aluminiu şi fosfat de calciu şi nichel stabilizat.

În figura 2.4.13 este reprezentată schema tehnologică a procesului de dehidrogenare a *n*-butenelor în reactoare adibatice. Fracțiunea de *n*-butene evaporată la 50 °C este supraîncălzită la 430–440 °C, concomitent cu aburul care se supraîncălzeşte la 750–780 °C; după amestecare (raportul hidrocarburi: vapori de apă variind în funcție de catalizator), temperatura de intrare în reactorul adiabatic este de 650 °C. La ieşirea din reactor, produsele ajung la 580–590 °C, datorită caracterului endoterm al reacției. Pentru evitarea reacțiilor de descompunere, se practică o răcire bruscă, prin injectarea cu apă la 530 °C. O nouă cădere de temperatură la 240 °C se realizează în canalul recuperator, alimentat cu condensat, şi care furnizează o cantitate de abur care este folosită în proces. O coloană de spălare prevăzută cu două zone de spălare răceşte gazele la 40–45 °C, vaporii de apă condensând total. Între cele două zone sunt intercalate schimbătoare de căldură indirecte. Gazele care părăsesc ultima coloană de spălare trec la separarea fracțiunii butene-butadienă.

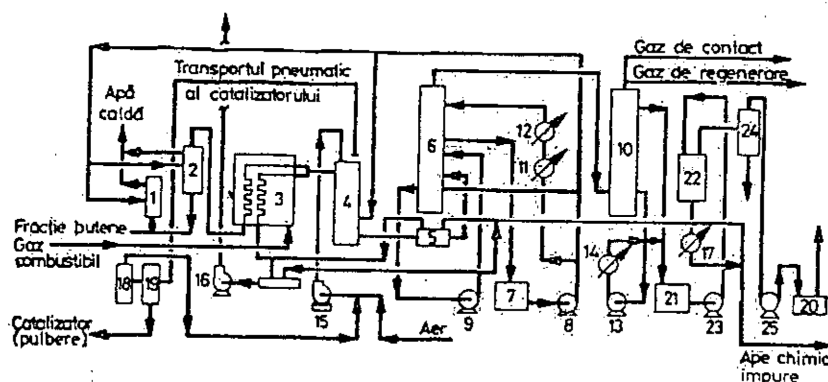


Fig. 2.4.13. Schema tehnologică a instalației de dehidrogenare catalitică a *n*-butenelor la butadienă:
1 – evaporator; 2 – preîncălzitor; 3 – cuptor; 4 – reactor adiabatic; 5 – cazan recuperator; 6, 10 – coloane de spălare; 7 – vas colector; 8, 9, 13, 23 – pompe; 11, 12, 14, 17 – schimbătoare de căldură; 15 – suflantă; 16 – suflantă pentru gaze de ardere; 18 – filtru umed; 19 – buncăr; 20 – vas pentru pompă de vid; 21 – rezervor; 22 – filtru de cărbune; 24 – buncăr cu ciclon; 25 – pompă de vid.

Dehidrogenarea n-butenelor fiind însoțită de reacții secundare cum ar fi descompunerea butadienei formate şi depunerea de cocs pe suprafața catalizatorului, se impune regenerarea periodică a acestuia printr-un proces ciclic, identic celui expus mai înainte pentru reacția butan-butadienei într-o singură treaptă.

În cazul folosirii catalizatorului fosfat de calciu şi nichel, raportul de vapori de apă: n-butene este de 18 – 20:1, scăderea acestuia la 15: 1 ducând la scăderea accentuată a selectivității (până la 14%) [10]. Rezultate

optime se obțin la temperaturi cuprinse între 566 şi 633 °C, reducându-se apoi la 621 °C.

Inițial s-a lucrat cu viteze volumare cuprinse între 100 şi 120 m³ / m³ × h; scurtarea duratei ciclurilor a permis ridicarea lor la 125 – 175 m³ / m³ × h, obținându-se conversii de 45% şi selectivitate de aproximativ 90% [10].

O deosebită importanță prezintă eliminarea supraîncălzirilor locale în stratul de catalizator, care duc la degradarea catalizatorului.

În acest scop se măsoară continuu temperatura în stratul de catalizator şi concentrația în bioxid de carbon a gazelor de regenerare.

Evitarea formării amestecurilor hidrocarburi – aer la comutarea dintre faza de reacție şi cea de regenerare este asigurată prin purjarea cu abur a reactorului. Durata unui ciclu complet (reacție-purjare – regenerare-purjare), care la primele instalații se executa în 2 h, se realizează acum în 30 min, ceea ce evită apariția unor produse secundare. Unul dintre principalele avantaje ale obținerii butadienei prin dehidrognarea *n*-butenelor constă în faptul că rafinăriile cu capacități mari de prelucrare completă a țițeiului pot obține fracțiuni concentrate de butene la un preț apropiat de cel al gazelor lichefiate, ceea ce se reflectă substanțial în costul butadienei.

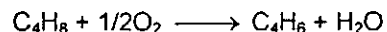
Un procedeu brevetat în 2008 [12], se referă la obținerea butadienei prin dehidrogenarea butanului şi revendică utilizarea la maximum a materiei prime prin recircularea butanului nereacționat la reactorul de dehidrogenare. Prin combinarea procedeului de dehidrogenare neoxidativă (descris anterior) cu procedeul de dehidrogenare oxidativă (descris în continuare) autorii brevetului revendică randamente ridicate în butadienă, selectivitate mare a procedeului şi simplificarea fazelor de separare a butadienei obținute prin procesele de piroliză, care necesită complicate coloane de distilare extractivă, pentru separarea butadienei de ceilalți componenți prezenți în fracția C_4.

Fazele principale ale procedeului [12] sunt:

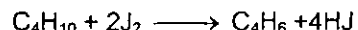
- Pregătirea materie prime, n-butan;
- Dehidrogenarea primară neoxidativă a butanului, fază prin care se obțin: 1 butenă, 2 butenă, butadienă, hidrogen şi n-butan nereacționat;
- Dehidrogenarea secundară oxidativă a 1 butenei şi 2 butenei, obținându-se în final amestecul de reacție care cuprinde: n-butan reacționat, butadienă, hidrogen, oxid de carbon şi abur;
- Separarea butadienei de butan, hidrogen şi oxid de carbon, prin distilare extractivă;
- Separarea butanului nereacționat şi recircularea acestuia la reactorul de dehidrogenare primară.

Dehidrogenarea butanului şi butenelor în prezența acceptorilor de hidrogen. Echilibrul reacțiilor de dehidrogenare a n-butanului sau a n-butenelor poate fi deplasat în sensul formării butenelor, respectiv a

butadienei, prin fixarea hidrogenului care rezultă din reacţie cu oxigen sau cu iod [1].



$$C_4H_8 + 1/2O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O$$



$$C_4H_{10} + 2J_2 \longrightarrow C_4H_6 + 4HJ$$

Dehidrogenarea oxidativă a butenelor

Procedeele neoxidative, folosite pentru fabricarea 1, 3 butadienei, cum sunt dehidrogenarea *n*-butanului sau dehidrogenarea *n*-butenelor prezintă unele dezavantaje cum sunt:

a) Cantitatea de butadienă care se poate produce per trecere este limitată de concentraţia de echilibru a acesteia; astfel, pe măsură ce procesul se apropie de echilibru, conversia butadienei în *n*-butenă se apropie de viteza reacţiei de transformare a *n*-butenei în butadienă.

În condiţii de echilibru, viteza reacţiei de transformare a *n*-butenei în butadienă este egală cu viteza reacţiei inverse de transformare a butadienei în *n*-butenă, astfel încât randamentul de butadienă este limitat de concentraţia de echilibru care este foarte scăzută în acest tip de reacţii.

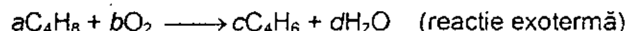
Procedeele neoxidative au un randament per trecere de 16-34% butadienă, în timp ce procedeele de oxidehidrogenare conduc la randamente de 60-65% butadiena per trecere. [1]

b) Procesele de dehidrogenare neoxidative sunt puternic endoteme iar aportul de căldură în zona de reacţie se aduce cu ajutorul aburului de diluţie; caracterul endoterm al procesului face ca temperatura reactanţilor să scadă şi odată cu aceasta şi conversia per trecere.

c) Procedeele de dehidrogenare neoxidative sunt ciclice, fiind necesară îndepărtarea periodică a cocsului depus pe suprafaţa catalizatorului, operaţie care conduce la sporirea numărului de reactoare şi la modificarea periodică a compoziţiei gazelor de reacţie. Regenerarea frecventă a catalizatorului conduce la scăderea activităţii acestuia.

d) Butenele neconvertite trebuiesc separate de butadiena formată în proces, ceea ce conduce la costuri suplimentare de separare.

Spre deosebire de procedeele mai sus menţionate, procedeele de oxidehidrogenare a butenelor la butadienă se bazează pe recţia globală ireversibilă, de mai jos.



$$aC_4H_8 + bO_2 \longrightarrow cC_4H_6 + dH_2O \quad \text{(reacţie exotermă)}$$

Reacţia de oxidare a hidrogenului cu formarea de apă furnizează cantitatea de căldură necesară reacţiilor endoterme de dehidrogenare a *n*-butenelor. În plus, reacţia de oxidare a hidrogenului face procesul ireversibil, iar execedentul de căldură din sistem se recuperează sub formă de abur.

Formarea cocsului şi regenerarea periodică a catalizatorului nu se întâlneşte în procedeele de oxidehidrogenare, ceea ce face posibilă operarea reactoarelor de sinteză în sistemul continuu şi cu o compoziţie constantă a efluentului de reacţie.

Procedeele de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă au fost industrializate începând cu 1965 de Petro-Tex in S.U.A. (Houston-Texas), de Phillips Petroleum Co., în 1971 în S.U.A. (Borger Texas), după care procedeul a fost extins în Europa, (România a construit o astfel de instalaţie la CAROM Oneşti, în anii 1980 pe baza licenţei Petro-Tex), Japonia şi în alte regiuni.

Schema tehnologică a procedeului de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, care foloseşte reactoare adiabatice în strat fix de catalizator, se prezintă în figura 2.4.14.

Aburul şi aerul comprimat sunt amestecate şi apoi supraîncăzite în cuptorul 1, după care se amestecă cu *n*-butenele şi se introduc în reactorul adiabatic. Reacţia are loc la temperatura de 360-600 °C şi presiunea de 1,4 atm, cu formare de abur, la presiunea de 8-10 atm. Unitatea de recuperare a căldurii prin regenerare de abur este amplasată în imediata apropiere a reactorului, pentru a reduce la minim reacţiile de cracare cu formarea de produse secundare.

Efluentul de reacţie este apoi răcit în coloana 4 şi utilajele aferente: condensatorul 5 şi vasul de separare 6, după care intră în coloana 7 în care are loc îndepărtarea compuşilor carbonilici.

Vaporii de hidrocarburi fără apă sunt apoi introduşi în sistemul de absorţie 9 şi desorbţie 10, în care se separă butadiena şi butenele nereacţionate.

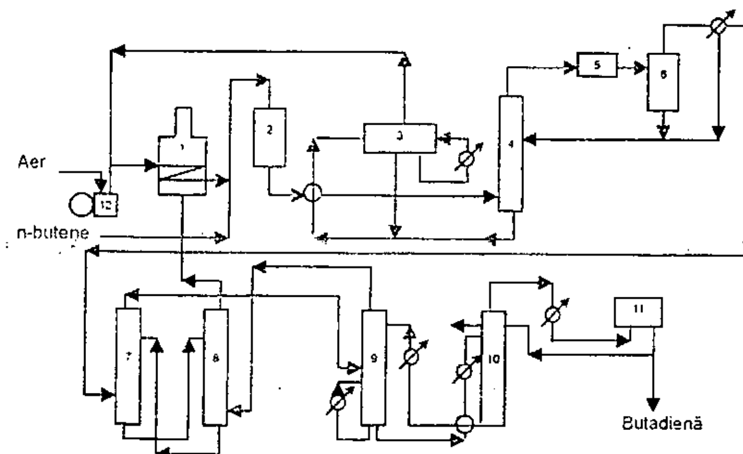


Fig. 2.4.14. Schema tehnologică a instalaţiei de oxidehidrogenare a *n*-butenelor: 1 – supraîncălzitor; 2 – reactor; 3 – generator abur; 4 – coloană răcire; 5 – condensator; 6 – vas separare; 7 – coloană spălare; 8 – coloană stripare; 9 – coloană absorţie; 10 – coloană desorbţie; 11 – rezervor butadienă; 12 – compresor.

Fracţia butene-butadienă este apoi trimisă în instalaţia de recuperare a butadienei, prin distilarea extractivă cu solvenţi selectivi.

Procedeul de oxidehidrogenare prezintă şi avantajul deloc lipsit de importanţă, de a putea fi implementat în instalaţiile mai vechi de fabricare a

butadienei, aşa cum a fost cazul la CAROM-Oneşti, prin dehidrogenarea neoxidativă a butenelor (pocedeele Shell şi Dow chemical).

De altfel, prin compraţia prezentată în tabelul 2.4.7, între procedeele de fabricare a butenei, rezultă avantajele majore pe care le au procedeele de oxidehidrogenare.

Tabelul 2.4.7

Comparaţia procedeelor de sinteză a butadienei

Denumirea procedeului	Conversia per trecere [%]	Randament per trecere [%]	Randament total [%]	Consum total de abur Moli abur / Moli butadienă
Procedee de dehidrogenare neoxidative				
- Shell	25	16	65	62,5
- Dow	40	34	85	87
Procedee de dehidrogenare oxidative	65	60	93	20

Din examinarea datelor prezentate în acest tabel se constată avantajele pe care le prezintă procedeele de dehidrogenare oxidativă comparativ cu cele neoxidative, atât în ceea ce priveşte randamentul total cât şi consumul total de abur per tonă de butadienă produsă.

Selectivitatea procesului de oxidehidrogenare scade însă cu creşterea raportului oxigen/butene, a cărui valoare variază, în condiţii industriale, între 0,55–0,75.

Creşterea raportului oxigen/*n*-butene conduce la creşterea conversiei materiei prime şi randamentului în butadienă, până la un maximum care corespunde selectivităţii optime a procesului.

Creşterea raportului abur/*n*-butene conduce la creşterea selectivităţii formării butadienei, corelată cu valoarea raportului oxigen/hidrocarbură, astfel: la o valoare a raportului oxigen/*n*-butene de 0,52 se atinge o selectivitate maximă, la o valoare a raportului abur/*n*-butene de 10–12.

Viteza spaţială variază în limitele 1,5–3,0 şi nu are influenţă marcantă asupra conversiei, sau selectivităţii dacă se menţine constantă temperatura de intrare în stratul de reacţie.

Creşterea presiunii în sistemul de reacţie peste o atmosferă conduce la scăderea selectivităţii formării butadienei, cu o rată de 0,05% pentru fiecare 54 mm Hg.

În procesul de oxidehidogenare un rol important îl are compoziţia materiei prime, dat fiind faptul că unele impurităţi au efecte defavorabile asupra conversiei, randamentului şi selectivităţii în butadienă.

Compoziţia tipică a fracţiei de butene, în % mol, se prezintă în continuare: izobutan 8,4; *n*-butan 25,2; 1 butenă 29,0; trans-butenă 2 23,2;

cis-butenă 2 13,8; alţi compuşi (C_{5+}) 0,4; izobutenă urme; butadienă urme; total 100,00.

Conţinutul de i-butenă în alimentare trebuie limitat deoarece fiecare procent scade randamentul în butadienă cu 0,25%. Izobutena se transformă în produse de combustie şi formează totodată metilacetilenă si metacroleină.

Pentru fiecare procent de izobutenă din alimentare se pierde circa 2% din producţia de butadienă a reactorului de oxidehidrogenare. Compuşii oxigenaţi de tipul aldehidelor şi acetonelor conduc la creşterea consumului de oxigen şi în consecinţă la scăderea concentraţiei oxigenului necesar reacţiilor de dehidrogenare.

Sulful reprezintă o otravă pentru catalizator, astfel încât conţinutul acestuia se limitează la maxim 10 ppm. Conţinutul de acetilene, de ordinul de 1-2%, nu are o influenţă semnificativă asupra procesului.

În continuare se indică compoziţia aproximativă a apelor reziduale precum şi cantitatea ce rezultă per tonă de butadienă: ape reziduale 0,25 t/t butadienă; COD 0,031 t/t butadienă; *p*H 1,7; aldehide şi cetone 1,85%g; acizi organici 3,25%g; reziduu 3,25%g; hidrocarburi C_4 90 ppm; peroxizi 16 ppm.

Cantitatea de ape reziduale este o funcţie directă de cantitatea de abur folosit pentru diluţie, astfel că prin folosirea unor gaze reziduale ca diluant se poate reduce cantitatea de ape reziduale.

Principalele consumuri de materii prime şi utilităţi, în procedeul de oxidehidrogenare a *n*-butenelor se prezintă în tabelul 2.4.8.

Tabelul 2.4.8

Consumuri specifice în procedeul de oxidehidrogenare a n-butenelor [pe t butadienă]

Denumire	U.M.	Consumul specific
n-Butene	t	1,16
Energia electrică	kWh	920
Apă de răcire	m^3	430
Abur	t	1,90
Combustibil	Gcal.	620

Catalizatorii feritici utilizaţi pe scară industrială în procedeele de oxidehidrogenare au o viaţă medie, în condiţii normale de exploatare, de 8-10 luni, fără modificarea semnificativă a conversiei şi selectivităţii. În mod normal catalizatorul trebuie schimbat atunci când căderea de presiune pe strat creşte în mod semnificativ.

În practica industrială se poate folosi şi oxigen în loc de aer, fără modificări esenţiale ale conversiei şi randamentului procesului de oxidehidrogenare, cu menţiunea că va trebui să crească corespunzător cantitatea de abur folosită ca diluant, pentru a compensa lipsa azotului din sistem. În acest caz, se constată şi o creştere a cantităţii de ape reziduale.

Separarea butadienei. Separarea butadienei constitue o tehnologie complexă, cu mai multe variante posibile, aplicate industrial.

Separarea fracțiunii butan-butene. Prima problemă care se pune în tehnologia separării butadienei constă în separarea fracțiunii butan-butene, din produsele obținute din dehidrogenarea *n*-butanului sau a *n*-butenelor, de produse mai ușoare (hidrogen, metan, etan, etenă, propan, propenă, dioxid de carbon) si de produse mai grele (hidrocarburi C_5 și superioare).

Separarea fracținii butan-butene, care rezultă în toate procesele de dehidrogenare, necesită comprimarea gazelor de reacție însoțită de condensare parțială. Din gazele care nu au condensat se separă hidrocarburile prin absorție-desorbție, iar condensul se separă prin distilare în trei fracțiuni: hidrocarburi ușoare, fracțiunea butan-butenă și hidrocarburi C_5 și superioare.

În figura 2.4.15 este reprezentată schema tehnologică a unei instalții de separare a fracțiunii butan-butene din produsele de dehidrogenare a *n*-butanului. Produsele de dehidrogenare sunt comprimate la 12 atm, răcite cu apă și apoi cu solă. Condensatul format în urma răcirii este trimis la rectificare (coloana de stabilizare) pentru îndepărtarea hidrocarburilor $C_2 – C_3$.

Gazele necondensate care mai conțin hidrocarburi C_4 sunt absorbite la 25 °C și 11 atm și apoi desorbite. Ca lichid de absorție se folosește fracțiunea $C_5 – C_8$ rezultată din procesul de dehidrogenare.

Hidrocarburile desorbite sunt condesate și trimise ca reflux la coloana de stabilizare.

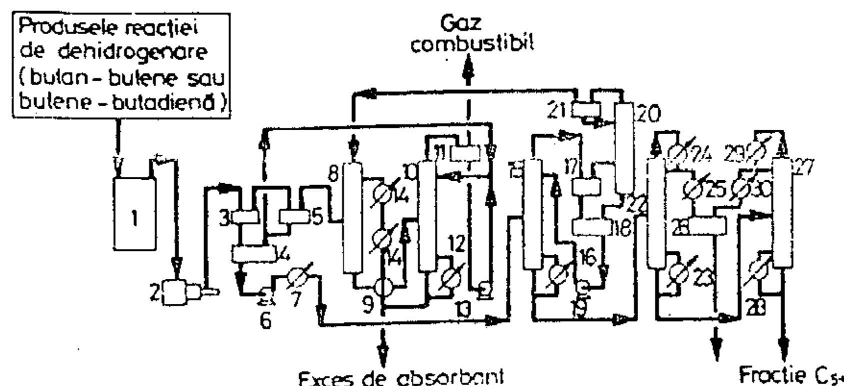


Fig. 2.4.15. Schema tehnologică a instalației de separare a fracțiunii butan-butene sau butene-butadienă: 1 – vas tampon; 2 – compresor; 3, 5, 11, 7, 21 – condensatoare; 4, 18, 26 – rezervoare; 6, 13, 19 – pompe; 7, 12, 16, 23, 28 – fierbătoare; 8 – coloană de absorție; 19, 14, 24, 25, 29, 30 – schimbătoare de căldură; 10 – coloană de desorbție; 15 – coloană de stabilizare (principală); 20 – coloană de stabilizare (secundară); 22, 27 – coloane pentru separarea produselor mai grele C_{5+}.

Produsul de bază al coloanei de stabilizare este rectificat, obținându-se în vârful coloanei fracțiunea C_4, iar la bază produse mai grele.

Dacă dehidrogenarea decurge într-o singură treaptă, fracțiunea butan-butene conține și butadienă formată, separarea fracțiunii decurgând după aceeași schemă expusă.

Din fracțiunea butan-butene, izobutena se extrage prin absorție în acid sulfuric.

Separarea *n*-butenelor de *n*-butan. Datorită volatilităților relative apropiate, separarea *n*-butenelor de *n*-butan se efectuează prin distilare extractivă.

Au fost cercetați mai mulți dizolvanți (tabelul 2.4.9). Selectivitatea separării exprimată prin raportul coeficienților Bunsen $\frac{\alpha\text{-butene}}{\alpha\text{-butan}}$ este cea mai mare în cazul sulfolanului (tabelul 2.4.10). Alți dizolvanți cu selectivități bune sunt dimetilsulfoxidul, butirolactona, propencarbonatul, acetonitrilul, pirolidona, dimetilformamida, monometilformamida, furfurolul, N-metilpirolidona și acetona cu 15% H_2O. Selectivitatea scade de la 2,6% pentru sulfolan la 1,8% pentru acetonă. Ținând însă seama și de capacitatea de absorție a dizolvanților, sunt indicați dimetilformamida, N-metilpirolidona, acetonitrilul, furfurolul și acetona.

Tabelul 2.4.9

Dizolvanți folosiți pentru separarea *n*-butenelor de *n*-butan

Dizolvantul	Temperatura de fierbere [°C]	Coeficienții de absorție Bunsen			
		Butan	n-Butilene	i-Butilene	Butadienă
Dimetilformamidă	151	16,5	35,5	24,6	83,4
Monoetilformamidă	200	7,6	17,0	16,7	32,1
Acetonă	56,2	85	54	52,6	102,3
Acetofenonă	202	25	39,2	35,2	52,7
Ciclohexanonă	155	41,8	66,1	61,2	106,5
Furfurol	161,6	12,0	25,5	21,8	45,8
Benzoat de metil	199	36,3	60,7	33,7	81,7
Benzoat de etil	212	45,1	66,1	36,1	84,6
Benzoat de benzil	324	22,5	30,9	20,6	50,2
Ftalat de dimetil	282	12,2	23,8	17,5	44,5
Ftalat de dietil	298	20,2	33,4	26,3	53,5
Sulfolan	133	20,2	33,4	8,3	25,5
Pirolidonă	245	5,8	13,4	11,8	36,6
N-Metilpirolidonă	200	16,0	33,9	23,1	83,0
Nitrolactonă	206	8,0	18,0	16,6	51,1
Propencarbonat	120	6,4	14,7	11,3	30,7
Dimetilsulfoxid	189	4,8	11,5	8,9	31,3
Acetonitril	81,6	13,3	30,0	27,7	72,0
Benzonitril	191,6	30,4	54,2	40,5	76,3

Tabelul 2.4.9 (continuare)

Cianură de benzil	233	14,4	26,4	23,0	41,6
Dibrombenzen	221	43,4	61,8	43,6	71,9
Carbitol monoetilic al dietilenglicolului	198	19,1	33,0	27,0	49,9
Carbitol + 5% H_2O	–	12,5	21,6	19,7	36,1
Carbitol + 10% H_2O	–	7,3	13,8	13,8	25,4
Acetonă + 15% H_2O	–	11	20	–	–

Tabelul 2.4.10

Solubilitatea componentului în dizolvant

Componentul	Furfurol+ 4% greut.H_2O	Clorex	Clorex + 9% greut. acetonă	Clorex + 6% greut. $C_2H_4Cl_2$	Etil-celosolv	Etil celosolv + 15% greut. H_2O	Etil celosolv + 20% greut. H_2O
i-Butan	7,05[1] / 0,54[2]	13,5/0,27	14,5/0,47	11,1/0,46	25,3/0,75	11,8/0,62	10,4/0,67
n-Butan	13,1 / 1,0	27,7/0,55	21,4/0,69	16,2/0,67	26,3/0,79	16,5/0,37	14,4/0,92
i-Butenă	13,1 / 1,00	41,9/1,00	30,8/1,00	24,1/1,00	32,2/1,00	19,0/1,00	15,6/1,00
2-cis-Butenă	18,0/ 1,37	67,5/1,35	38,2/1,24	28,2/1,65	48,8/1,47	28,2/1,48	24,3/154
2-trans-Butenă	21,9 / 1,67	78,5/1,57	46,8/1,52	34,4/1,43	41,8/1,25	33,8/1,77	28,8/1,85
Butadienă	29,3 / 2,33	95,0/1,80	56,8/1,84	41,5/1,72	57,0/1,71	41,8/2,20	35,7/2,29

[1] Solubilitatea corespunzătoare, cm^3/ml dizolvant
[2] Selectivitatea față de izobutenă.

Procedeul cu furfurol şi cu 4% apă modifică sensibil valoarea volatilităţilor relative ale componentelor amestecului de hidrocarburi (tabelul 2.4.11), făcând posibilă separarea acestora.

Tabelul 2.4.11

Volatilităţile relative în prezenţa furfurolului cu H_2O la 54,5°C şi 4,55 atm.

Hidrocarbura	Volatilitatea [%]
Izobutan	2,600
n-Butan	2,020
1-Butenă	1,718
Izobutenă	1,666
2-*trans*-Butenă	1,190
2-*cis*-Butenă	1,065
Butadienă	1,000

Fracţiunile butan-butene care nu conţin butadienă se pot separa prin rectificare extractivă cu furfurol. Schema tehnologică este reprezentată în figura 2.4.16.

Prin rectificare se separă în primul rând izobutanul, izobutena şi 1-butenă de *n*-butan si 2-butene. Din amestecul de izobtan, izobutene şi 1-butenă se separă prin absorţie cu acid sulfuric izobutena şi apoi prin rectificare extractivă, izobutanul de 1-butenă.

n-Butanul se separă de 2-butenă, de asemenea, prin distilare extractivă cu furfurol.

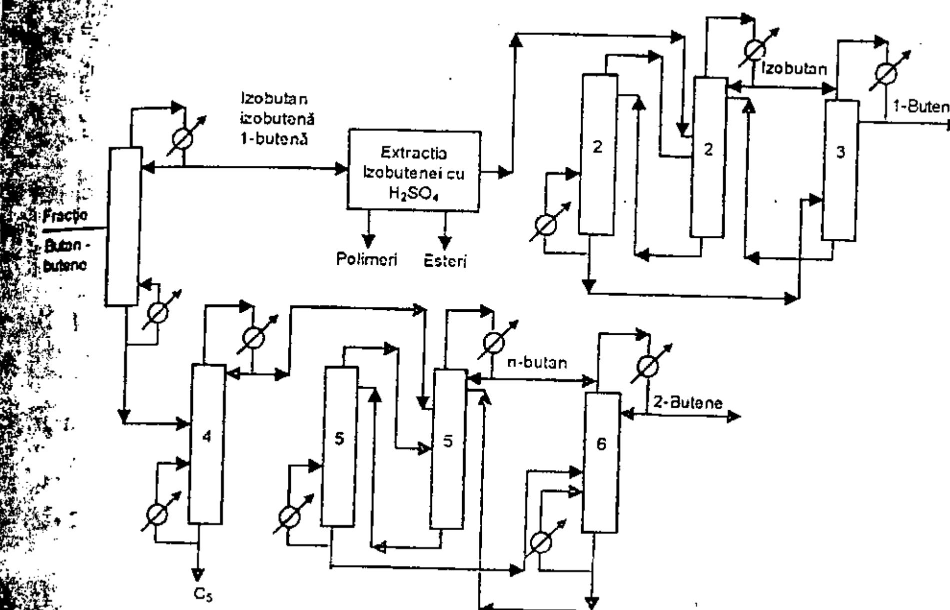


Fig. 2.4.16. Schema tehnologică a instalaţiei de separare a fracţiunii butan-butene prin distilare extractivă cu furfurol: 1, 4 – coloane de rectificare; 2, 5 – coloane de distilare extractivă cu furfurol; 3 – coloană pentru desorbţia 1-butenei; 6 – coloane pentru desorbţia 2-butenei.

Pentru distilarea extractivă se folosesc coloane de 100 de talere repartizate în două coloane de câte 50 de talere, iar coloanele de desorbţie sunt prevăzute cu 20 de talere.

Separarea prin distilarea extractivă cu acetonă permite o îmbunătăţire a selectivităţii de la 1,5 la 1,8%, pentru 15% apă (în acelaşi timp are loc însă o scădere a coeficienţilor de absorţie, Bunsen, α-butan/α-butene de la 16,5 la 11 şi respectiv de la 35,5 la 20). Pentru mărirea selectivităţii acetonei se folosesc soluţii de acetonă în apă.

Schema tehnologică a procesului de separare a fracţiunilor butan-butene prin distilarea extractivă cu acetonă este reprezentată în figura 2.4.17.

Fracțiunea butan-butene în stare de vapori se introduce la vârful coloanei de distilare extractivă, împreună cu dizolvantul. Din cauza numărului mare de talere necesare pentru o separare eficace (130 talere), coloana de distilare extractivă este formată din două coloane cu câte 65 talere.

Pentru realizarea unui cât mai bun contact între vapori și lichid și pentru micșorarea pierderilor de presiune din cauza încărcărilor mari de lichid (raportul dizolvant: hidrocarburi fiind de 16-20: 1), coloanele sunt prevăzute cu talere sită.

La vârful coloanei de distilare extractivă (talerul 130) se separa *n*-butanul, care poate fi recirculat la dehidrogenarea treapta 1, iar dizolvantul saturat cu *n*-butene obținut la baza coloanei este trimis la desorbție. *n*-Butenele obținute la vârful coloanei de desorbție, după condensare, sunt spălate cu apă pentru limitarea pierderilor de acetonă, iar după decantare pot fi trimise la dehidrogenare treapta II. Butanul obținut la vârful coloanei de distilare extractivă, după condensare, este de asemenea spălat cu apă.

Din apele de spălare a fracțiunilor de butan și butene separate, acetona se recuperează prin distilare.

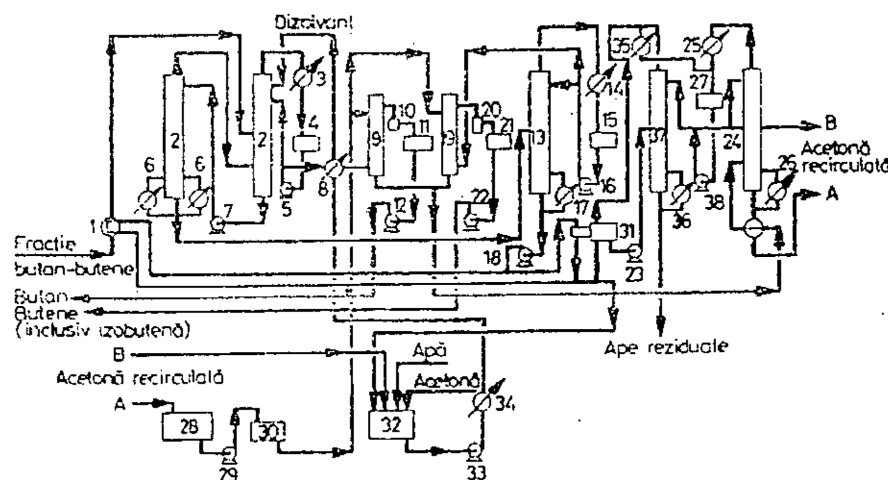


Fig. 2.4.17. Schema tehnologică a instalației de separare a n-butanului prin distilare extractivă cu acetonă: 1, 3, 6, 8, 14, 17, 25, 26, 34, 35, 36 – schimbătoare căldură; 2- coloană de distilare extractivă, 4, 11, 15, 21, 27, 28, 32 – rezervoare; 5, 7, 12, 16, 18, 22, 23, 28, 33, 38 – pompe; 9, 19 – coloane de spalare; 10, 20 – decantoare; 13 – coloană de desorbție; 24, 37 – coloane pentru recuperarea acetilenei; 30 – vas tampon; 31 – evaporator.

Dizolvantul desorbit este recirculat la coloana de distilare extractivă. Pierderile în acetonă sunt acoperite parțial cu acetona recuperată din apele de spălare, iar restul cu acetonă proaspătă.

Pentru evitarea acumulărilor de hidrocarburi (C_5 și superioare) în dizolvant și pentru menținerea concentrației în acetonă în limitele dorite (82–84% acetonă și 16–18% apă), o parte din dizolvantul aflat în circulație este supus continuu regenerării, într-un evaporator în care se separă majoritatea acetonei; din reziduul lichid al evaporatorului, acetona rămasă se recuperează prin distilare.

Buna funcționare a instalației de distilare extractivă depinde de menținerea concentrației în acetonă în limitele prevăzute, prin eliminarea apei care se acumulează în sistem.

Capacitatea de desorbție a acetonei depinde de conținutul în apă și este puternic diminuată de prezența hidrocarburilor superioare, care se acumulează în timp; astfel se impune fie limitarea conținutului în hidrocarburi superioare a fracțiunii de alimentare, fie regenerarea unei cantități mai mari de dizolvant.

Economicitatea unei astfel de instalații este în funcție directă de pierderile în dizolvant, care se pot reduce prin spălarea fracțiunilor butan-*n*-butene și prin eliminarea pierderilor mecanice (pompe cu etanșare corespunzătoare).

Separarea prin distilare cu acetonitril. Față de furfurol și acetonă, acetonitrilul prezintă o selectivitate mai mare și anume 2,3 față de 1,8 pentru amestecul de acetonă +15% apă și 2,1 pentru furfurol.

Astfel, folosirea acetonitrilului ca dizolvant în locul soluțiilor acetonă-apă a permis mărirea productivității cu aproximativ 60% [1].

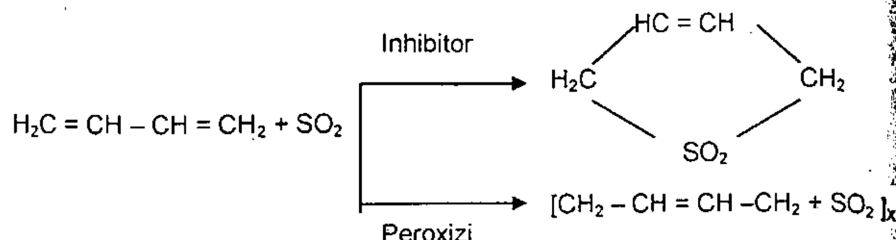
Separarea butadienei din fracțiunea C_4 prin rectificare este posibilă numai parțial din cauza temperaturii de fierbere foarte apropiate ale constituenților și formării unor azeotropi: 1, 3-butadienă+-*n*-butan (la 8 at conține 21% mol *n*-butan), vinilacetilenă 2+-*cis*-butenă, vinilacetilenă 2+-*trans*-butenă, ale căror temperaturi de fierbere sunt foarte apropiate de ale butadienei.

Din această cauză, pentru separarea butadienei se recurge la modificarea volatilităților relative ale hidrocarburilor C_4, de exemplu prin distilarea extractivă sau la reacții chimice reversibile.

Cu dioxidul de sulf butadienă formează o sulfonă ciclică, cristalină, cu temperatura de topire de 65 °C, solubilă în apă și în dizolvanți organici. În funcție de condițiile în care se conduce reacția se poate forma sulfona ciclică, în prezența inhibitorilor – hidrochinonă, pirocatehchină, pirogalol, amine, polifenoli sau săruri cuproase sau polisulfonă liniară, în prezența peroxizilor.

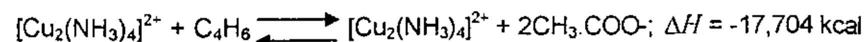
Prin încălzirea la 120 °C, sulfona ciclică se descompune în butadienă și dioxid de sulf.

Amestecul de hidrocarburi și dioxid de sulf se încălzește ușor sub presiune, se separă hidrocarburile nedienice și apoi se descompune sulfona prin încălzire la 120–130 °C și presiune normală; dioxidul de sulf se separă prin spălare cu apă.



Randamentul reacției de descompunere este de 90%, iar butadiena obținută are o puritate 98,5-99% [81].

Cu clorura cuproasă, butadiena formează în prezența clorurii de amoniu un complex cristalin de culoare galbenă:



$$[Cu_2(NH_3)_4]^{2+} + C_4H_6 \rightleftharpoons [Cu_2(NH_3)_4]^{2+} + 2CH_3.COO^-; \; \Delta H = -17{,}704 \text{ kcal}$$

După această metodă, fracțiunile C_4 care conțin butadienă sunt spălate cu soluții alcaline pentru separarea dioxidului de carbon și a anhidridei sulfuroase care leagă ionii de cupru monovalent și pentru separarea aldehidelor care oxidează cuprul monovalent la cupru bivalent, după care sunt trecute prin vase cu site de cupru si clorură cuproasă uscată. Se pot întrebuința soluții de săruri de cupru în apă amoniacală, în amine sau în alcooli.

Industrial, se folosesc soluții amoniacale de acetat de cupru monovalent obținute pentru dizolvarea cuprului metalic în soluții amoniacale de acetat de amoniu.

Compoziția soluției de acetat cupro-amoniacal folosită în instalațiile industriale este de 3,3 mol Cu (3,0 mol monovalent și 0,3 bivalent), 4 mol acid acetic, 11 mol amoniac si 3,3 mol apă pentru un litru de soluție.

Solubilitatea hidrocarburilor nesaturate în soluțiile de acetat cupro-amoniacal scade cu creșterea temperaturii și crește cu creșterea presiunii parțiale.

Procesul tehnologic de separare a butadienei, reprezentat în figura 2.4.18 este alcătuit din trei faze principale(vezi schema de principiu) [1].

- absorția butadienei împreună cu alte hidrocarburi nesaturate în soluția de acetat cupro-amoniacal;
- desorbția hidrocarburilor mai puțin solubile și recircularea acestora împreună cu o cantitate de butadienă la absorție;
- desorbția butadienei din soluția de acetat cupro-amoniacal și recircularea soluției după răcire.

Absorția butadienei se efectuează într-un sistem de reactoare-decantoare sau în coloane în care soluția de acetat cupro-amoniacal circulă în contracurent cu hidrocarburile.

S-a pus la punct, de asemena, și procedeul de separare a butadienei cu ajutorul soluțiilor de acetat cupro-amoniacal la presiunea atmosferică, față de 4–6 atm, presiunea de lucru obișnuită. În acest mod se realizează o

selectivitate mai mare a dizolvantului, reducerea costului instalației cu 50% și micșorarea consumului de energie electrica, deoarece nu mai este necesară răcirea cu solă, ci numai cu apă. Procedeul se aplică la separarea fracțiunilor C_4 de la cracarea cu abur a fracțiunilor de țițe brut dar mai ales a benzinelor de distilare primară.

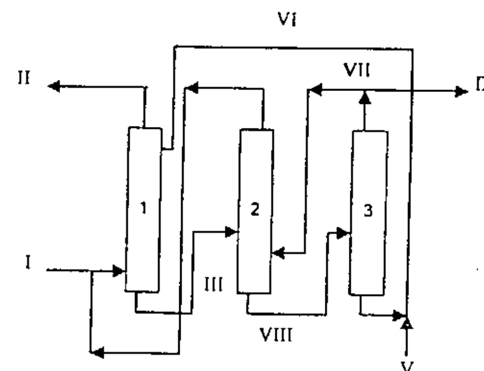


Fig. 2.4.18. Schema de principiu a separării butadienei cu soluție de acetat cupro-amoniacal: 1 – coloană de absorbție; 2 – coloană de desorbție a hidrocarburilor mai puțin solubile; 3 – coloană de desorbție a butadienei; *I* – butadienă brută; *II* – hidrocarburi C_4 cu maxim 2% butadienă la îndepărtare amoniacului; *III* – soluție de acetat cupro-amoniacal saturată cu butadienă; *IV* – recircularea butadienei și a altor hidrocarburi C_4 mai puțin solubile; *V* – amoniac proaspăt; *VI* - soluție de acetat cupro-amoniacal după desorbție; *VII* – butadienă; *VIII* – soluție de acetat cupro-amoniacal și butadienă; *IX* – butadienă purificată la îndepărtarea amoniacului.

În cazul folosirii reactoarelor cu agitare, viteza de absorție a butadienei crește odată cu mărirea vitezei de rotație a agitatorului până la o anumită limită, rămânând apoi constantă, ceea ce arată că reacția are loc în fază lichidă, nefiind influențată de viteza de difuziune sau de mărirea interfeței. În practică se recomandă și folosirea unor sisteme formate din reactor – decantor.

Hidrocarburile acetilenice care au temperaturi de fierbere apropiate de temperatura de fierbere a butadienei (în special etilacetilena și vinil-acetilena) sunt complet absorbite de dizovant, polimerii putând fi separați prin filtrare sau extracție cu hidrocarburi.

Aplicarea procesului de extracție cu soluție de acetat cupro-amoniacal este recomandabilă pentru fracțiuni cu un conținut mic în butadienă (10–15%).

Separarea butadienei prin distilare extractivă N-metilpirolidonă. La concentrațiile mari în butadienă, procedeele fizice de distilare extractivă sunt mai economice decât aplicarea chemosorbției cu soluție de acetat cupro-amoniacal. De asemenea, la conținut mai mare în acetilene și alene, cum se poate întâlni în cazul cracării cu abur – se impune regenerarea soluției cupro-amoniacale prin îndepărtarea polimerilor formați.

În acest sens, s-a elaborat procedeul de distilare extractivă, folosind ca dizolvant N-metilpirolidonă, în care butadiena are un coeficient de solubilitate Bunsen de 87,8 şi 43,0 m^3/m^3at la 20 şi respectiv 40 °C. Adăugarea unei cantităţi de apă, 5–10%, micşorează coeficienţii de solubilitate cu aproximativ 30%.

Fazele principale ale procesului de separare a butadienei prin distilarea extractivă cu N-metilpirolidonă sunt următoarele:

- absorţia butadienei şi a unei părţi din butenele existente în dizolvant, rămânând o fracţiune de gaz cu un conţinut mic în butadienă;
- îndepărtarea prin desorbţie parţială a butenelor absorbite în dizolvant şi recircularea lor la prima fază de absorţie;
- desorbţia butadienei din dizolvant;
- desorbţia hidrocarburilor acetilenice din dizolvant şi recircularea acestuia la absorţie.

În figura 2.4.19, este reprezentată shema tehnologică a instalaţiei de separare a butadienei cu N-metilpirolidonă în modul în care se aplică la separarea butadienei din fractiunile C_4 obţinute la cracarea benzinelor.

Fracţiunea C_4 în stare de gaz se introduce în coloana de absorţie, în contracurent cu soluţia de N-metilpirolidonă cu 5-10% apă. Datorită faptului că butenele au o anumită solubilitate în dizolvant, o parte din acestea sunt absorbite împreună cu butadienă, iar restul se îndepărtează ca produs de vârf cu un conţinut foarte mic în butadienă.

N-metilpirolidona împreună cu butadiena şi butenele absorbite este introdusă într-o coloană de desorbţie, în care cu ajutorul unui flux de butadienă, butenele mai puţin solubile sunt desorbite din dizolvant şi se recirculă la absorţie.

Prin încălzirea dizolvantului în partea inferioară a acestei coloane se evacuează lateral butadiena, care este răcită şi condensată iar apa condensată se recirculă la absorţie.

Hidrocarburile acetilenice, 1, 2 – butadienă şi hidrocarburile C_5 se desorb în coloana de desorbţie la un nivel (taler) mai jos decât 1,3 – butadienă, solubilităţile lor fiind mai mari decât ale 1,3 – butadienei.

N-metilpiralidona folosită în procesele de separare conţine 5 – 10 % apă, pentru a permite scăderea temperaturii de fierbere de la baza coloanei de desorbţie, eliminând formarea polimerilor şi mărind selectivitatea dizolvantului, pe seama micşorării numai în mică măsură a coeficientului de solubilitate Bunsen.

Pentru micşorarea pierderilor de dizolvant, toate fluxurile de gaze sunt spălate în contracurent cu apă, care pentru a nu se acumula, se elimină sub formă de vapori împreună cu acetilenele.

Puritatea produselor principale (butadienă şi butene) pentru o anumită înălţime a coloanelor de separare, depinde de cantitatea de dizolvant utilizată şi de cantitatea de gaze recirculate.

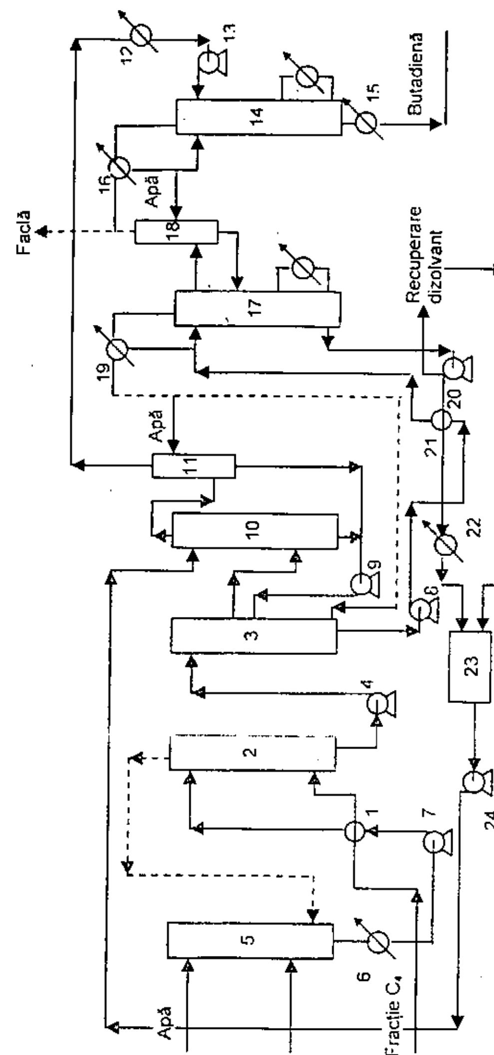


Fig. 2.4.19. Schema tehnologică a instalaţiei de sparare a butadienei cu N-metilpirolidonă:

1 – evaporator; 2 – coloană de absorţie (principală); 3 – coloană de spălare şi de desorbţie (principală); 4, 7, 8, 9, 13, 20, 24 – pompe; 5 – coloană spălare cu apă şi de presaturare; 6, 12, 15, 16, 19, 21, 22 – schimbătoare de căldură; 10 – coloană de absorţie (secundară); 11, 18 – coloană de spălare cu apă; 14 – coloană pentru îndepărtarea propenei; 17 – coloană de desorbţie (secundară); 23 – vas de depozitare.

Cantitatea de dizolvant influențează în primul rând gradul de recuperare al butadienei, prin limitarea conținutului de butadienă și al butenelor iar puritatea butadienei depinde mai ales de cantitatea de gaze recirculate. Creșterea cantității de dizolvant și a cantității de gaze de recirculare duce, bineînțeles, la mărirea consumurilor de abur și de energie electrică și deci la mărirea costului de separare.

Puritatea butadienei obținute este cuprinsă între 99,5% și 99,9% pentru un grad de recuperare de 97–99%, ceea ce corespunde la un conținut de butadienă în butene de 0,3–0,5%.

În cazul prelucrării fracțiunilor C_4 cu un conținut mare în acetilene și alene, este necesar ca, după coloana de desorbție fluxul de butadienă să fie trecut printr-un absorber secundar în contracurent cu o cantitate mică de dizolvant.

Concentrația în acetilene poate fi astfel micșorată sub 50 ppm, concentrația butadienei putând fi reglată cu ajutorul cantității de dizolvant și a înălțimii coloanei.

O problemă destul de dificilă o constituie îndepărtarea hidrocarburilor C_3. Propadiena, datorită valorii coeficientului său Bunsen (18,4 la 40 °C), este îndepărtată complet cu butenele. Propina, însă, are un coeficient Bunsen numai cu puțin mai mare decât cel al 1,3 – butadienei și aproximativ jumătate din cantitatea totală de propină din alimentare rămâne în butadienă, restul fiind îndepărtată împreună cu acetilenele superioare. Separarea de butadienă este totuși posibilă deoarece temperaturile de fierbere sunt suficient de distanțate (propina – 23,25 °C, față de – 4,41 °C butadienă) și este necesară numai o coloană suplimentară pentru îndepărtarea propinei.

În acest fel se poate asigura obținerea unei butadiene cu un conținut foarte mic în acetilene și alene, corespunzătoare pentru polimerizarea stereospecifică.

Procedeul de distilare extractivă cu N-metilpirolidonă poate fi aplicat, bineînțeles, și pentru separarea fracțiunilor butan-butene și butenelor-butadienă obținute la dehidrogenarea în trepte a butanului la butadienă, avantajele constând în folosirea aceluiași dizolvant pentru cele două procese de separare, butan de butadienă și butadienă de butene.

Distilarea extractivă cu furfurol. Din fracțiunea butene-butadienă se poate separa butadiena și prin distilarea extractivă cu furfurol (fig. 2.4.20). Fracțiunea C_4 (butene-butadienă) este supusă unei rectificări într-o coloană cu 100 talere practice, obținându-se ca produs de vârf o fracțiune butadienă+1-butenă care mai conține cantități mici de izobutan, izobutenă, *n*-butan. În afară de acești compuși, produsul mai conține 2-transbutenă și hidrocarburi acetilenice cu patru atomi de carbon.

Produsul de bază al coloanei conține 2-butenă (cis și trans), o cantitate mică de n-butan și omologi ai acetilenei.

Produsul de vârf, concentratul butadienic, este supus separării ulterioare prin distilare extractivă. La vârful coloanei de distilare extractivă cu 100 de talere, se separă 1-butenă, *n*-butanul, i-butanul, și o cantitate mică de 2-butene, iar butadiena și restul cantității de 2-butenă părăsesc coloana

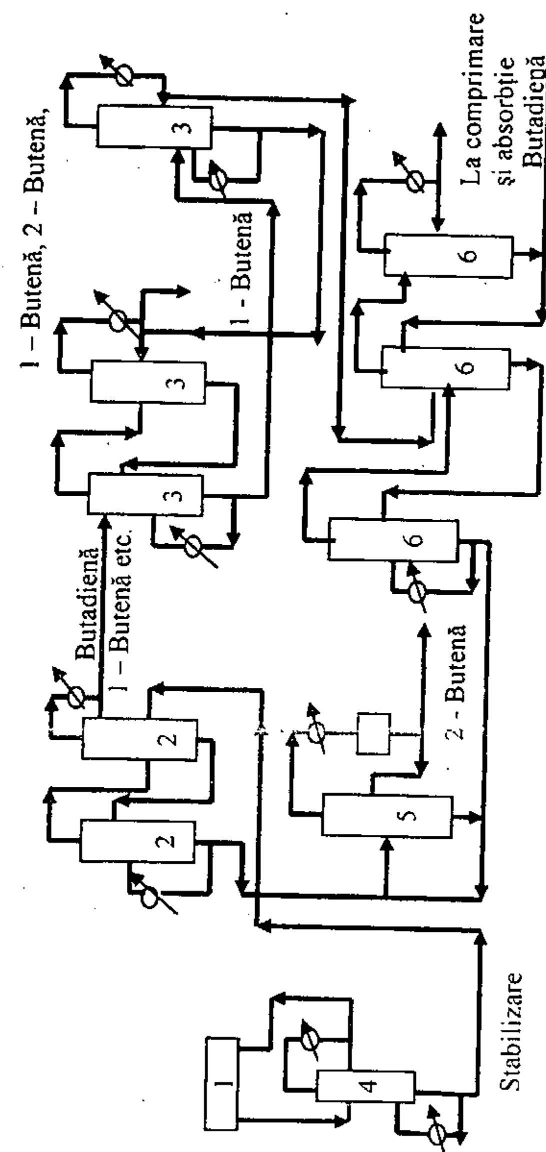


Fig. 2.4.20. Schema tehnologică a instalației de separare a butadienei din produsele de dehidrogenare a n-butenelor prin distilare extractivă cu furfurol: 1 – vas de absorție; 2 – coloană de rectificare (100 talere); 3 – coloană de distilare extractivă (100 talere); 4 – coloană de depropanare; 5 – coloană de depentanare; 6 – coloane de rectificare a butadienei.

împreună cu dizolvantul, ca produs de bază. Raportul dizolvant (furfurol): amestec hidrocarburi variază în funcţie de conţinutul în butadienă al alimentării de hidrocarburi, pentru 25% butadienă fiind de 12:1, iar pentru 50% de 6:1.

În furfurol se absorb, după cum s-a menţionat, şi hidrocarburile acetilenice cu patru atomi de carbon care se regăsesc în produsul de vârf al coloanei de desorbţie. Prezenţa acestora se datorează azeotropilor 2-butene cu una sau mai multe dintre hidrocarburile acetilenice, cu temperaturi de fierbere inferioare temperaturii de fierbere a 2-butenei.

După desorbţie, butadiena se supune rectificării finale într-o coloană cu 150 de talere practice şi se obţine ca produs de vârf butadienă, suficient de pură.

Prin rectificarea butadienei brute pe coloane cu 150 de talere se poate obţine o puritate de 99,7%, numărul de talere permiţând separarea aproape completă a *2-transbutenei*, care reprezintă 75% din totalul impurităţilor.

Produsele de bază ale coloanelor de distilare extractivă şi de rectificare a butadienei se supun unei noi rectificări pentru separarea hidrocarburilor C_5; produsul de vârf al coloanei respective împreună cu produsul de vârf al coloanei de distilare extractivă se recirculă la dehidrogenarea butenelor. Pentru micşorarea conţinutului de *n*-butan, care este nedorit în procesul de dehidrogenare, o parte din amestec este supusă separării butan-butene prin distilare extractivă, butanul recirculându-se la prima treaptă de dehidrogenare.

Purificarea butadienei de acetilene. Acetilenele C_4, din care 50–70% vinilacetilenă, apar în fluxurile de butadienă, care provin fie de la piroliza hidrocarburilor lichide în concentraţii de 1000–5000 ppm, fie de la dehidrogenarea butenelor, în concentraţie de 1500–2500 ppm.

Îndepărtarea acetilenelor se realizează prin hidrogenarea în fază lichidă, folosindu-se un catalizator de metal nobil pe suport, în reactoare verticale. Se lucrează la 10–20 °C, la o încărcare de 20 kg C_4/l catalizator.h şi la 2,5–7 atm. Selectivitatea şi adâncimea hidrogenării se realizează prin modificarea cantităţii de hidrogen.

Produsele de reacţie trec într-un separator din care se elimină o cantitate mică de gaz care nu se recirculă ci cel mult se recuperează hidrocarburile C_4.

Gazul de hidrogenare are minimum 50% H_2, fără H_2S şi CO, a căror existenţă este posibilă dacă gazul provine de la piroliză. Catalizatorul are viaţă lungă, este regenerabil prin trecere de gaze cu oxigen la 400–500 °C şi nu duce la formare de polimeri pe suprafaţa sa.

Materialul supus prelucrării trebuie desulfurat; condiţiile de reacţie sunt specifice pentru acetilenele C_4; dacă trebuie hidrogenate acetilene C_3, procesul pierde din selectivitate prin hidrogenare mai adâncă a butadienei; este recomandabilă deci o separare prealabilă a hidrocarburilor C_3, ca şi a celor C_5.

Multiplele surse de materii prime, procedee de dehidrogenare şi procedee de separare permit alcătuirea schemei tehnologice de ansamblu a producţiei de butadiene în diferite variante. În continuare se indică rezolvările apreciate ca fiind mai economice.

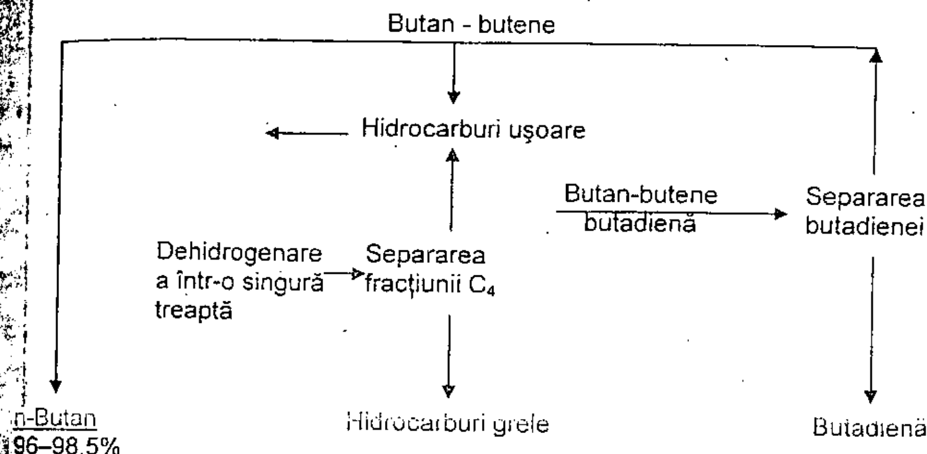
După cum s-a subliniat anterior, pentru obţinerea butadienei se poate porni de la următoarele materii prime:

– fracţiuni *n*-butan cu un conţinut cât mai mic în izobutan (0,5–1,0%);

– fracţiuni butan -*n*-butene, care de obicei conţin 5–10% izobutenă; conţinutul acesteia poate fi redus prin rectificare, pierzându-se însă şi parte din 1-butenă;

– fracţiuni butene-butadienă obţinute în procesele de piroliză a benzinelor.

În cazul în care se porneşte de la butan, cea mai simplă cale de obţinere a butadienei constituie aplicarea procedeului de dehidrogenare într-o singură treaptă. După dehidrogenare şi separarea hidrocarburilor uşoare şi grele din produsele de reacţie, pentru separarea butadienei se poate aplica procedeul de chemosorbţie cu soluţie de acetat cupro-amoniacal sau distilare extractivă (cu furfurol, acetonitril), conform schemei:



Dacă se dispune de cantităţi mari de fracţiune butan-butene la un preţ apropiat de cel al butanului, se recurge la o singură dehidrogenare (treapta II; butene-butadienă).

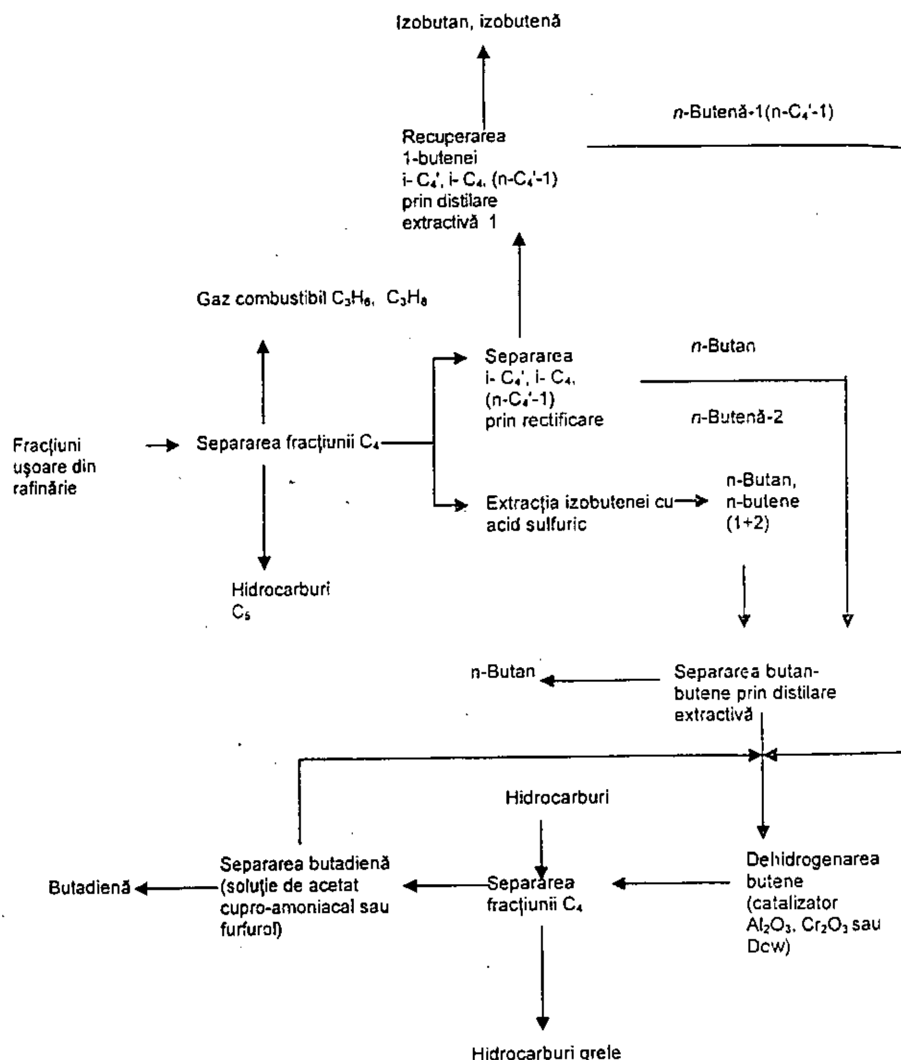
Această schemă presupune separarea fracţiunii C_4 din gazele de rafinărie şi îndepărtarea izobutenei fie prin extracţie cu acid sulfuric, fie (împreună cu izobutanul şi 1-butenă) prin rectificare.

Această soluţie aduce după sine pierderea potenţialului de 1-butenă care nu se poate recupera decât prin aplicarea unei distilări extractive suplimentre cu acetonă sau furfurol.

Următoarea fază o constituie separarea butan-butenelor prin distilare extractivă cu acetonă, furfurol, acetonitril, butenele concentrate fiind supuse apoi dehidrogenării.

Din produsele reacției de dehidrogenare (după separarea hidrocarburilor ușoare și grele) se separă la sfârșit butadiena prin chemosorbție sau distilare extractivă cu dizolvanții indicați.

Schema de principiu în cazul folosirii de materii prime atât a butanului cât și a fracțiunii butan-butene (dehidrogenare în două trepte) este următoarea:



Produsele reacției de dehidrogenare a butanului într-o treaptă se separă într-un flux de butene-butadienă și unul de butan care se recirculă la dehidrogenare butan.

Din fracțiunea butene-butadienă se separă de exemplu, prin distilare extractivă cu N-metilpiralidonă sau acetonitril: butadiena, hidrocarburile acetilenice *n*- și izobutenele. Izobutena se poate apoi îndepărta prin extracție cu acid sulfuric, *n*-butenele fiind recirculate la dehidrogenare.

2.4.4. PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE

1,3 butadienă cunoscută și sub denumirile: IUPAC Buta -1,3 diene, sau alte denumiri cum sunt bietilenă, eritrenă, divinil, viniletilenă, are următoarele proprietăți fizice:

– greutate molecuară	54,09 g/mol
– densitate	0,64 g/cm^3 la –6 °C, lichid
– punct topire	–108,9 °C
– punct fierbere	–4,4 °C
– solubilitate în apă	735 ppm (25 °C)
– vâscozitate	0,25 CP la 0 °C

Calitatea butadienei variază în limitele restrânse, în funcție de utilizările acesteia, după cum urmează:

	Concentrație [%]
– butadienă de înaltă puritate folosită în scopuri de cercetare	99,86
– butadienă pentru utilizări speciale	99,50
– butadienă grad cauciuc	99,00
– butadienă comercială	98,00

În tabelul 2.4.12, se prezintă caliatatea butadienei folosită în fabricația de elastomeri [1].

Butadiena poate să dimerizeze în timpul manipulării și depozitării; viteza de reacție a formării dimerilor este favorizată de creșterea temperaturii, astfel că se recomandă depozitarea butadienei la temperaturi scăzute. Îndepărtarea dimerilor formați și vinilciclohexanului se poate face prin distilare.

Efectul temperaturii asupra vitezei de dimerizare se prezintă în tabelul 2.4.13 [15].

Pentru polimerizare stereospecifică, cu catalizatori organo-metalici, condițiile de puritate pentru butadienă sunt mult mai severe și limitează în special următoarele:

– conținutul în hidrocarburi acetilenice;
– conținuți în oxigen și compuși cu oxigen;
– umiditatea.

Tabelul 2.4.12

Specificaţia butadienei pentru fabricaţia de elastomeri

Denumirea	Concentraţia
1, 3 – butadienă, % gr min.	99
Acetilene (ca vinil acetilene/ppm)	500
Hidrocarburi C_5, % gr.	0,05
Dimeri butadienă, % gr.	0,2
Nevolatile, % gr.	0,1
Peroxizi (H_2O_2), ppm	10
Sulf (H_2S), ppm	10
Carbonil (ca acetaldehidă), ppm	50
Inhibitor (t-butilcatehol), ppm	100

Conţinutul în hidrocarburi acetilenice şi alene nu trebuie să depăşească 50 ppm fiecare. În special, prezenţa vinilacetilenei influenţează sensibil polimerizarea stereospecifică.

Conţinutul în apă pentru polimerizarea stereospecifică este limitată la 10 ppm, iar conţinutul în oxigen, la maximum 5 ppm.

Tabelul 2.4.13

Efectul temperaturii asupra vitezei de dimerizare

Temperatura [°C]	% greutate diolefine pe oră
20	0,00015
40	0,0014
60	0,013
80	0,12
100	1,1

Butadiena formează cu oxigenul peroxizi, care se prezintă sub formă de lichid vâscos, cu o solubilitate parţială în butadienă. Peroxizii de butadienă se pot aprinde spontan în aer şi explodează la lovire. Pot fi distruşi prin spălare cu soluţii alcaline, la cald.

S-a constatat că butadiena purificată cu soluţii cuproamoniacale este mai susceptibilă la oxidare decât cea provenită din distilare extractivă cu furfurol.

Prezenţa oxigenului în rezervoarele de butadienă duce la polimerizare (tabelul 2.4.14), de aceea se practică stocare sub pernă de azot purificat. Pentru conservare se pot aduga inhibitori, de exemplu 4-terţbutilcatechină (1000 ppm), hidrochinină, tricresol, fenil-β-naftalină, diarilamine, 1, 8-diaminonaftalină.

Tabelul 2.4.14

Polimerizarea butadienei

Temperatura [°C]	O_2 activ [ppm]	Produse polimerizate [%/h]
30	1	0,0007
30	13	0,0008
30	330	0,0056
60	1	0,0160
60	13	0,0700
82,2	1	0,1500

Foarte eficace sunt şi naftenatul şi oleatul de cupru.

Butadiena poate fi transportată în cisterne şi autocisterne în condiţii asemănătoare gazelor lichefiabile.

Butadiena este iritantă pentru ochi şi mucoase; inhalată în concentraţii mari poate duce la pierderea cunoştinţei şi la moarte. Contactul cu butadienă lichidă poate provoca răni din cauza evaporării rapide. Se admite în aer 1 000 ppm (2 210 mg/m^3).

În contact cu flacăra, cu surse de căldură sau cu agenţi puternici de oxidare prezintă pericol de incendiu, pericolul de explozie fiind moderat, dar în contact cu aerul se pot forma peroxizi explozivi.

Bibliografie

[1] V. Velea şi Gh. Ivănuş, *Monomeri de sinteză*, Vol. 1, Editura Tehnică, 1989, Bucureşti.
[2] - -, Annalen der Chemic und Pharmacie, 1993.
[3] I. Kirshenbaum, *Butadiene*. Encyclopedia of chemical Technology, 3rt Ed., Vol. 4, New York: John Wiley and sons.
[4] C.D. Neniţescu, *Chimie organică*, Vol. 1, Editura Didactică şi pedagogică, Ediţia VIII 1973, Bucureşti.
[5] - -, *Butadiene*. European chemicals news, Decembrie 2001.
[6] V. Vântu, R. Mihail, *Piroliza hidrocarburilor*, V. Măcriş şi Gh. Ivănuş, Editura Tehnică, Bucureşti, 1980.
[7] I.L. Skinner, Ind. Chem. Fundamentals 2, 1963.
[8] S.W. Weller, S.E. Voltz, Z. Phys. Chem. 5, 1965.
[9] D.A. Boloşcov, Him. P., nr. 8, 1961.
[10] I.A. Bennet, R.chem. and Ind, nr.14 1961.
[11] W.C. White, *Butadiene production process overview*. Symposium 2005.
[12] S. Crown, *US Patent 7435860*, 14.10.2008, Method for the production of butadiene from *n*-butane.
[13] - -, H.P.I. Product information Market Data 2009.
[14] - -, H.P.I. Refining Market Data 2009.
[15] R.E. Kirk, Encyclopedic of chemical Technology 4, D.F. Othmer, 1984, New York, The Interscience Publishers.

2.5. FRACȚIA C_5

Comparativ cu fracția C_4, fracția C_5 prezintă un grad mai ridicat de complexitate, dar și un potențial de valorificare mult mai mare datorat reactivității chimice ridicate ale componentelor existente în fracțiile C_5.

2.5.1. SURSE DE OBȚINERE A FRACȚIEI C_5

2.5.1.1. Petrolul

Dacă pornim de la sursa primară de hidrocarburi, adică de la petrolul extras din zăcământ, vom constata că, în funcție de tipul de petrol, conținutul de hidrocarburi C_5 variază în limite relativ largi, așa cum se vede în tabelul 2.5.1 [3].

Tabelul 2.5.1

Compoziția unor tipuri de petrol (% greutate)

Component	Iranian greu IRH	Iranian ușor IRL	Ural SXB	GOSM SZB	Forozan For
Etan	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05
Propan	0,28	0,34	0,16	0,35	0,36
i-Butan	0,20	0,27	0,17	0,13	0,33
n-Butan	0,69	0,90	0,40	0,91	0,71
i-Pentan	0,28	0,35	0,18	0,04	–
n-Pentan	0,05	0,06	0,03	0,14	0,39
Nafta C_5 – 158 °C	15,20	15,98	14,86	15,32	15,84
Petrol 158 – 216 °C	9,41	9,68	9,42	8,22	8,39
Motorină DA 216 – 319 °C	16,73	18,00	17,75	16,33	15,34
Motorină de vid 319 - 497 °C	25,84	27,12	27,50	27,19	24,93
Reziduu de vid > 497 °C	30,88	26,84	29,09	30,91	33,24
Pierderi	0,41	0,43	0,41	0,42	0,42
Total	100	100	100	100	100

Conținutul de n-pentan variază de la 0,05% la 0,39%, în timp ce conținutul de i-pentan variază între 0,04% la 0,28%, în funcție de tipul de zăcământ de petrol. Oricum, conținutul de hidrocarburi C_5 este redus și se rezumă doar la componenți saturați: n-pentan și izopentan.

2.5.1.2. Benzina de reformare catalitică

Benzinele de reformare catalitică din rafinăriile de petrol conțin cantități relativ reduse de hidrocarburi care au 5 atomi de carbon în moleculă.

Vârful coloanei de fracționare a benzinei reformate are compoziția prezentată în tabelul 2.5.2 [2].

Tabelul 2.5.2

Compoziția vârfului coloanei de separare a benzinei reformate

Component	%
i C_5	0,19
n C_5	0,69
2,2 dimetil C_4	4,67
c• C_5	2,65
2,3 dimetil C_4	6,33
2 metil C_5	30,24
3 metil C_5	21,98
n C_6	20,32
metil c• C_5	1,95
c• C_6	0,01
C_7	1,19
Benzen	9,77
TOTAL	100

Conținutul de i C_5, n C_5 și c C_5 este de circa 3,53% și de regulă rămâne în benzina reformată sau se trimite împreună cu ceilalți componenți ai fracției de vârf, la aromatizare.

2.5.1.3. Benzinele de cracare catalitică

Benzinele de cracare catalitică în strat Fluidizat (F.C.C.) au o compoziție standard: C_4: 1,7%; 3 metil 1 butenă: 0,7%; i C_5:14,1%; 1 C'_5: 1,5%; 2 m 1 butenă: 3,4%; n C_5 4,4%; transpentenă 2: 2,6%; cispentenă 2: 2,0%; 2 m nbutenă: 6,9%; ciclopentenă: 0,7% și restul de 62% reprezintă C_{6+}.

Benzinele de la cracarea catalitică adâncă (D.C.C.)

Benzina de cracare catalitică adâncă conține cca. 12% componenți C_5, cu următoarea compoziție a fracției C_5, după separarea acesteia, compoziție prezentată în tabelul 2.5.3 [2].

Ponderea cea mai mare o au: izopentanul, 2 m 1 butena, trans 2 pentena şi mai ales 2 m 2 butena, care totalizează peste 60% din fracţia C_5.

Tabelul 2.5.3

Compoziţia fracţiei C_5 din benzina de cracare catalitică adâncă

Component	%
i C_5	20,66
n C_5	4,75
1 pentenă	4,00
2 m 1 butenă	15,16
3 m 1 butenă	3,16
trans 2 pentenă	13,25
cis 2 pentenă	7,28
2 m 2 butenă	31,74
TOTAL	100

2.5.1.4. Benzina de piroliză

Compoziţia standard a unei benzine de piroliză, provenită din cracarea naftei, se prezintă în tabelul 2.5.4 [2].

Tabelul 2.5.4

Compoziţia benzinei de piroliză a naftei

Component	%
i C_5	0,066
n C_5	0,149
2.2.d.m butan	0,022
Izopren	0,173
1,3 transpentadienă	0,175
ciclopentadienă	0,887
Ciclopentenă	0,088
ciclopentan	0,082
1,5 hexadienă	0,059
2,3 dimetilbutan	0,057
2 m C_5	0,292
3 m C_5	0,152
n C_6	0,744
M. C. P.	0,660
m ciclopentadienă	1,134
ciclohexan	0
MCH	1,017
cis 2 hexan	0,066
C_7 naftene	0,291
n C_7	0,412
benzen	28,112
ciclohexadienă	1,394
2 m C_6	0,155
3 m C_6	0,261

Tabelul 2.5.4 (continuare)

dimetil ciclopentani	0,237
3 metil ciclopenteni	0,113
etilciclohexan	0,044
toluen	10,013
izooctan	0,243
n C_8	0,146
C_8 naftene + isoparafine C_8	0,352
etilbenzen	2,174
p+m xileni	5,303
stiren	12,866
IPB	0,176
n propilbenzen	1,024
ortoxileni	2,9
p+m etiltoluen	2,668
0 etiltoluen	0,956
alilbenzen	1,52
1,3,5 trimetilbenzen	0,398
1,2,4, trimetilbenzen	1,838
1,2,3 trimetilbenzen	0,389
Alfa metilstiren	1,223
Viniltolueni	2,315
Inden	1,286
Indan	0,667
DCPD	9,105
sec butilbenzeni	0,405
p m izopropilbenzen	0,563
tert butilbenzen	0,093
Naftalină	0,099
n C_9	0,092
Hidrocarburi policiclice grele	4,338
TOTAL	100

Componenţii cu cea mai mare pondere sunt: benzenul, toluenul, o, m, p-xilenii, stirenul şi etilbenzenul.

2.5.2. IZOPRENUL

Hidrocarbura cea mai valoroasă din fracţia C_5 o reprezintă izoprenul, datorită utilizării sale în fabricaţia cauciucului poliizoprenic.

Populaţia indigenă din America a cunoscut cauciucul cu mult înainte de sosirea europenilor pe continent, preotul d'Anghieria în 1525 nota că un trib din Mexic se juca cu mingi confecţionate dintr-o substanţă elastică, iar prima prezentare ştiinţifică a cauciucului natural a fost facută de Charles Marie de la Condamine [4].

Condamine (1701–1774), explorator, geograf şi matematician francez, ca membru al expediţiei condusă de Louis Godin, trimisă în Peru în 1735 să determine lungimea unui grad meridian în vecinătatea ecuatorului, s-a desprins pentru un timp de echipă şi a făcut cercetări pe cont propriu în Ecuador, la Quito, unde a descoperit procedeul de obţinere a cauciucului.

Se pare că prima utilizare practică a cauciucului a fost drept gumă de şters, introdusă de Magellan, apoi Macquee îl foloseşte pentru fabricarea tuburilor flexibile, Nadier încearcă să-l utilizeze pentru impermeabilizarea hainelor.

După o lungă perioadă de tatonări, Charles Goodyear descoperă accidental vulcanizarea cu sulf, iar în 1845, R.W. Thomson inventează anvelopa cu cameră internă şi bandă de rulare texturată. În 1850 se fabrică primele jucării din cauciuc şi primele mingi de golf si tenis [5].

În 1882, Bouchardt descoperă polimerizarea izoprenului, obţinând un produs similar cauciucului natural, după care, în 1895, Michelin are ideea adaptării acestuia pentru fabricarea anvelopelor la automobile.

Din acel moment, cauciucul a dobândit o poziţie marcantă pe piaţă şi a intrat în competiţie cu cauciucul natural, *Hevea Brasiliensis* din zona Amazonului. Deşi există mai multe specii de arbori care secretă o substanţă similară atunci când sunt crestaţi, doar câteva pot produce o cantitate care să justifice exploatarea eficientă a plantaţiei.

Izoprenul este unitatea elementară a cauciucului natural şi a terpenelor, clasă de substanţe foarte răspândite în natură. Deşi cunoscut de peste 120 ani şi a avut o anumită utilizare practică, problema sintezei industriale a devenit actuală numai odată cu progresele realizate în domeniul polimerizării stereospecifice [11; 12].

Primele cantităţi de izopren la nivel semiindustrial au fost obţinute din terpene, ulei de terebentină, proaspăt distilat, într-un amestec de limonen şi 2,6 dimetil – 2,4,6 octatrienă. Limonenul, separat de produsul menţionat şi de polimeri prin distilare, a fost apoi trecut peste o rezistenţă de Cr-Ni încălzită electric şi cracat astfel la izopren. Separarea izoprenului de produsele nereacţionate s-a realizat prin distilare; randamentul faţă de limonen a fost de circa 65% [6].

Izoprenul se foloseşte cu precădere la fabricarea elastomerilor, cum este cazul cauciucului butilic (în proporţie de 2-5% faţă de izobutenă) şi pentru cauciucul poliizoprenic stereoregulat cu peste 97% legături cis-1,4 cunoscut sub diferite denumiri comerciale ca Natsyn, Ameripol, Carroll-rubber, SKI. Consumul mondial de poliizopren se prezintă în tabelul 2.5.5, iar cel de izopren în tabelul 2.5.6, repartizat pe principalii consumatori.

Tabelul 2.5.5

Consumul mondial de poliizopren (mii t)

Denumirea regiunii	Anul							
	1965	1970	1975	1980	1985	1990	2005	2010
America de Nord	40	83	125	200	265	300	450	500
America Latină	0	2	4	30	50	80	180	200
Europa de Vest	2	50	100	210	280	300	380	480
Europa de Est, U.R.S.S. şi China	16	100	400	550	650	700	1000	1150
Africa şi Orientul Mijlociu	0	0	1	5	20	80	110	160
Extremul Orient şi Australia	2	5	30	45	60	120	350	310
TOTAL	60	240	660	1040	1305	1580	2420	2800

Tabelul 2.5.6

Consumul mondial de izopren (mii t / an)

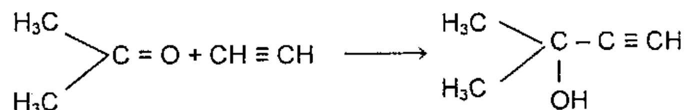
Denumirea consumatorului	Anul							
	1965	1970	1975	1980	1985	1990	2005	2010
Cauciuc poliizoprenic	60	240	660	1040	1305	1580	2200	2300
Cauciuc butilic	-	-	20	25	21	50	150	200
Copolimeri şi alţi consumatori	-	-	5	25	40	70	150	200
TOTAL	60	240	685	1090	1376	1700	2500	2700

2.5.2.1. Posibilităţi de obţinere

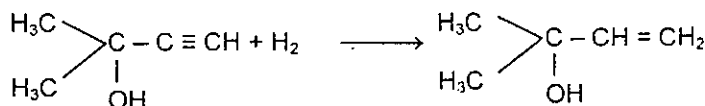
Creşterea bruscă a cererii de izopren bazată pe dezvoltarea producţiei de elastomeri a determinat cercetarea a diverse căi pentru sinteza industrială a izoprenului. Sunt cunoscute mai multe căi de obţinere, printre care menţionăm:

- de la acetilenă şi acetonă;
- de la propenă;
- de la izobutenă şi formaldehidă;
- de la izobutenă şi propenă sau 2-butenă;
- de la izopentan sau izopentene;
- din fracţia C_5 provenită din benzina de piroliză.

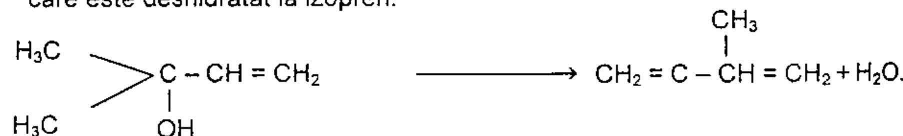
• Procedeul din acetilenă se bazează pe *Reacţia Favorski* (1902) de condensare a acetilenelor cu cetonele în mediu inert şi în prezenţa catalizatorilor bazici, aplicată la primii termeni ai seriilor şi care duce la metilbutinol:



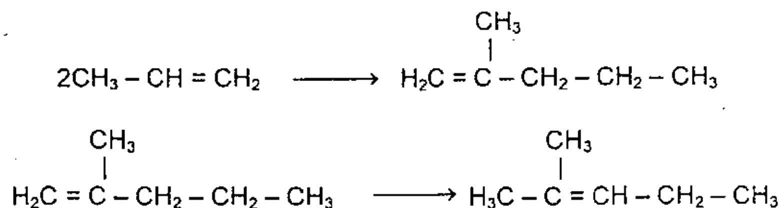
Metilbutinolul este hidrogenat selectiv la metilbutenol:

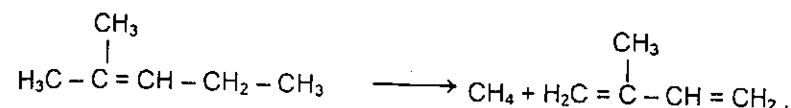


care este deshidratat la izopren:

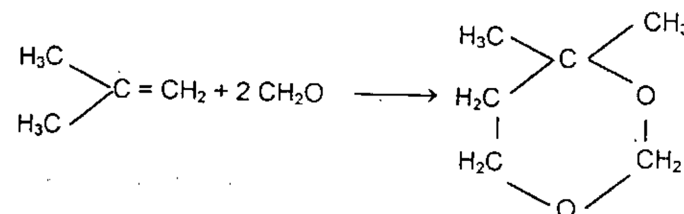


• Propena se poate dimeriza catalitic (catalizatori Ziegler sau alţii) la 2-metil-1-pentenă; izomerizarea dublei legături duce la 2-metil-2-pentenă, care prin cracare termică la 700 °C se rupe în izopren şi metan:

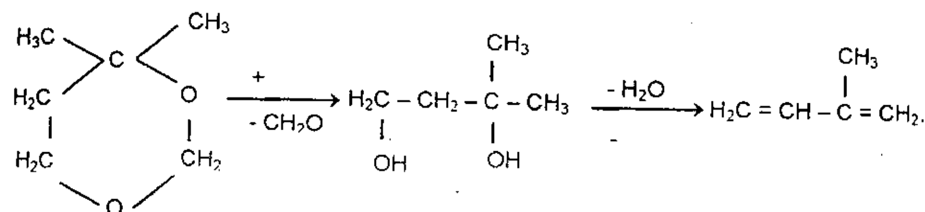




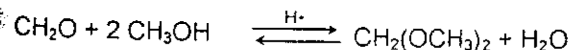
• O altă sinteză se bazează pe *Reacţia Prins* (1917) de condensare a olefinelor cu aldehidele în prezenţa catalizatorilor acizi, cu formare de dioli, reacţie însoţită de formarea de acetali interni (1,3-dioxani) ca produşi secundari. În anumite condiţii, reacţia aceasta din urmă poate deveni predominantă. Astfel, din izobutenă şi formaldehidă se obţine 4,4-dimetil-1,3-dioxan:

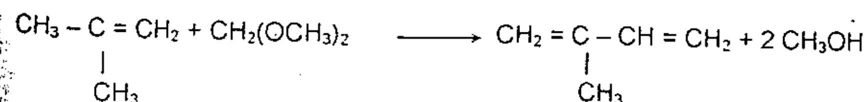


Acest dioxan poate fi trecut în izopren direct prin cracare termică sau catalitică sau prin intermediul 3-metil-1,3-butandiol:



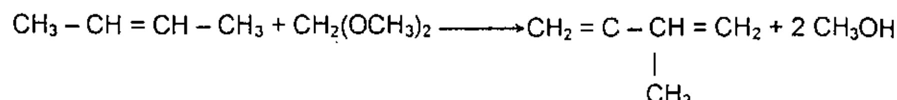
Literatura de patente indică folosirea fie a izobutenei ca atare sau în amestec cu precursorii acesteia. Alte procedee folosesc ca sursă de materie primă izobutena, iar în locul formaldehidei, metilalul, reacţia de formare a izoprenului având loc într-o singură treaptă, în fază gazoasă, conform reacţiilor [1,7].





Avantajul procedeului constă în faptul că metilalul nu se descompune în CO şi H_2, aşa cum se întâmplă în cazul folosirii formaldehidei, ceea ce conduce la selectivităţi şi conversii ridicate precum şi la posibilitatea utilizării unei izobutene mai puţin pure, cu conţinut de 1-butenă, care nu reacţionează însă cu metilalul.

2-Butena reacţionează însă la fel ca izobutena şi conduce la izopren potrivit reacţiilor [1; 7]:



Vitezele de reacţie ale butenelor cu metilalul descresc în ordinea C terţiar > C secundar > C primar.

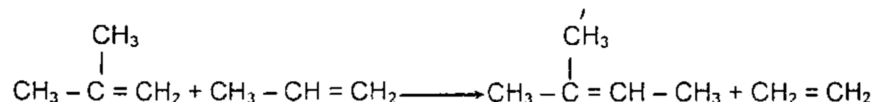
Viteza de reacţie a 1-butenei este atât de mică, comparativ cu a izopentenei şi 2-butenei, încât produsul de reacţie al condensării acesteia cu metilalul nu se decelează:

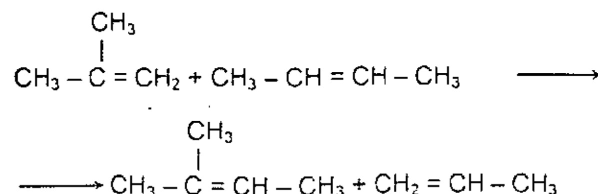


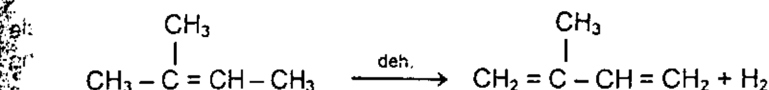
Procedeul de condensare a izobutenei cu metilalul, într-o singură treaptă, evită formarea produselor secundare rezultate prin descompunerea dioxanului.

- Procedeul de obţinere a izoprenului din izobutenă şi propenă sau 2-butenă, cunoscut şi sub denumirea de *procedeul triolefin* a fost semnalat în 1964 [1; 8]. Industrializarea procedeului triolefin a fost făcută în 1966, în Canada, în scopul obţinerii izoprenului din propenă, etenă şi butene de înaltă puritate.

Reacţiile principale care au loc în sinteza izoprenului din izobutenă şi propenă sau butenă-2 sunt prezentate în continuare:

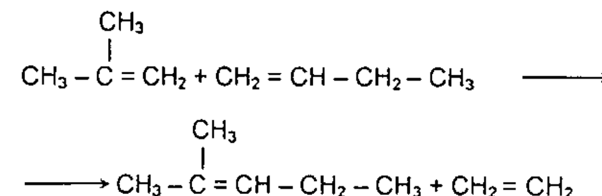




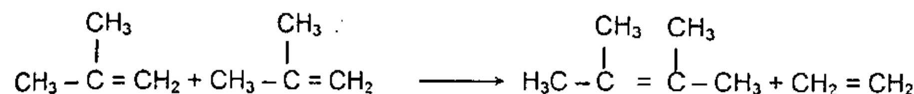


Conversia de echilibru la 412 °C este de 31% pentru reacţia dintre izobutenă şi propenă şi 51% pentru reacţia dintre izobutenă şi 2-butenă.

În afara reacţiilor de mai sus, izobutena reacţionează cu 1-butena, potrivit reacţiei:



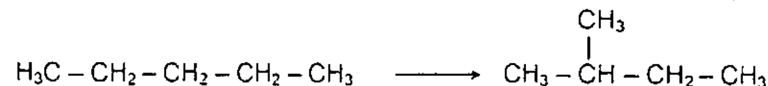
sau cu ea însaşi, potrivit reacţiei:



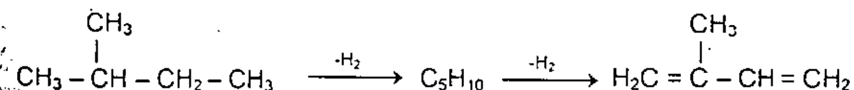
Conversia de echilibru la 412 °C este de 33% pentru reacţia dintre izobutenă şi 1-butenă şi 19% pentru disproporţionarea izobutenei.

- Dehidrogenarea izopentanului

Izopentanul izolat ca atare din produsele de prelucrare a ţiţeiului sau din procesele petrochimice, cum este cazul izomerizării catalitice a *n*-pentanului:



poate fi dehidrogenat catalitic la izopren, fie în două trepte, cu izolarea izopentenelor, fie direct:



Procedeul este asemănător, cu mici modificări, cu obţinerea butadienei din *n*-butan sau din *n*-butene, utilizându-se aceiaşi catalizatori de dehidrogenare cu randamente satisfăcătoare. Procesul este complicat de formarea unui număr mare de izomeri şi de reacţii parazitare de izomerizare, ducând la hidrocarburi care se separă greu de izopren.

Pentru aceste amestecuri complexe trebuie aplicate metode speciale de separare; ca şi la butadienă a fost studiată obţinerea izoprenului prin dehidrogenarea oxidativă a izopentanului în prezenţă de iod şi de un acceptor pentru acidul iodhidric (MN_3O_4, MnO_2 etc.)

Efectul structurii şi compoziţiei zeoliţilor în dehidrogenarea oxidativă a 2-metil-2-butenei face obiectul unor brevete, care folosesc catalizatori de tipul zeoliţilor NaA, NaX şi NaY, chabazit, erionit, mordenit şi clinoptilolit natural. Randamentul şi selectivitatea depind mai mult de structura zeoliţilor decât de concentraţia cationilor. Creşterea raportului SiO_2/Al_2O_3 conduce la creşterea randamentului de izopren pe catalizatori de tipul NaY. Energia de activare a reacţiilor de dehidrogenare oxidativă este de ordinul a 60 – 75 kg / mol pentru catalizatorii de tip zeolitic.

- Însemnate resurse de izomilene, cca. 12% greutate, se găsesc în benzina de la cracarea catalitică a fracţiunilor de ţiţei. O prefracţionare a benzinei uşoare de cracare catalitică poate aduce la 30% concentraţia izoamilenelor, prin separarea de fracţiunile C_{6+}. Din acest concentrat, izomilenele pot fi separate cu acid sulfuric şi solvenţi selectivi.

După separare, izoamilenele sunt supuse procesului de dehidrogenare la izopren, urmată de separarea acestuia din amestecul de reacţie prin distilare extractivă cu solvenţii selectivi.

- Separarea izoprenului din fracţia C_5 provenită din benzina de piroliză, a fost industrializată în deceniul 1970-80 în ţări cum sunt Japonia, Olanda, România şi, mai recent, se produce şi în China.

În scopul separării fracţiei C_5, benzina de piroliză este supusă separării în două coloane, în vederea diminuării conţinutului de hidrocarburi C_{4-} şi respectiv C_{6+}. Gradul de recuperare al fracţiei C_5 din benzina de piroliză este de cca. 95% greutate, iar conţinutul de izopren în fracţia C_5 variază între 15–20% greutate, în funcţie de severitatea de cracare a procesului de piroliză şi de natura materiei prime folosite.

Prin prelucrarea a 200 000 t/an fracţie C_5, provenită din benzinele de piroliză, se pot obţine cca. 33 000 t/an izopren grad polimerizare stereo-specific, pentru fabricarea poliizoprenului şi a altor elastomeri şi copolimeri.

Separarea izoprenului din fracţia C_5 se face prin distilare extractivă, cu solvenţi, cum sunt: dimetilformamida, acetonitril şi alţii. O astfel de instalţie a fost realizată şi a funcţionat la Petrobrazi în Romania până în 1990, după care a fost demolată de OMV-Petrom în 2004, după privatizare.

2.5.2.2. Tehnologie

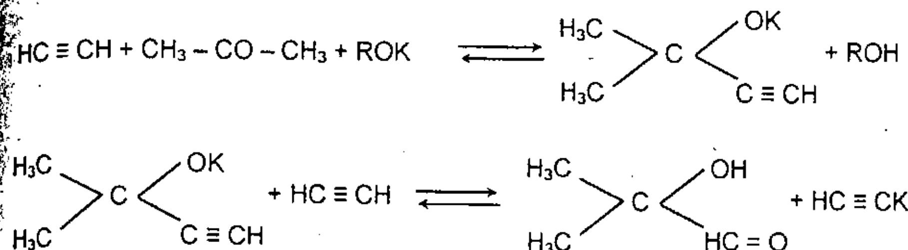
În cele ce urmează se vor analiza schemele de obţinere a izoprenului, aplicate industrial sau cu perspective de aplicare.

Procedeul bazat pe acetilenă. Reacţia de etilinare. Condensarea acetilenei cu acetona se realizează în prezenţa catalizatorilor bazici. Condiţiile de realizare a reacţiei sunt prezentate în tabelul 2.5.7.

Reacţia cu dizolvanţi organici decurge în mediu eterogen, prin intermediul fie al enolatului, fie al acetilurii sau al complexului acetilenă-bază, formate din reacţia dintre acetilenă şi hidroxid.

Excesul de hidroxid de potasiu deplasează echilibrul spre dreapta, prin fixarea apei, efect care nu se poate realiza cu hidroxid de sodiu. Se formează şi complecşi etinilcarbinol-bază.

Folosirea alcoolaţilor în exces permite ca la reacţie să participe şi alte molecule de acetilenă:

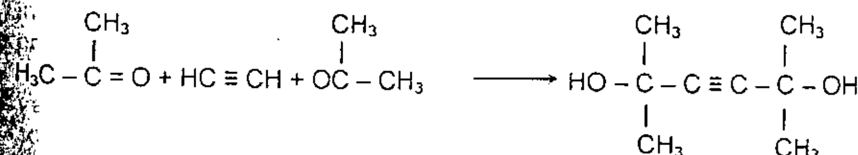


Tabelul 2.5.7

Condiţiile condensării acetilenei cu acetona

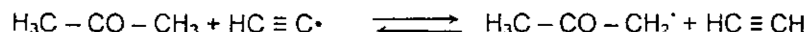
Dizolvantul	Temperatura [°C]	Agentul de condensare	Agent de condensare / metilbutenol format [mol / mol]	Randament [%]
Poliesteri, acetali	+10	KOH	2,5–3	90
Hidrocarburi	–10	KOH	2,5–2,8	90–95
Hidrocarburi	–10	KOH-butanol	5,0	90
Eter de petrol	–10	Alcoolat de potasiu	1,0	90
Dibutileter	–10	Alcoolat de potasiu	4	79–83
Amoniac lichid	–40	Na, K	1,4	90
Amoniac lichid	+10–20	Acetiluri metalice (K, Na)	0,02–0,04	96

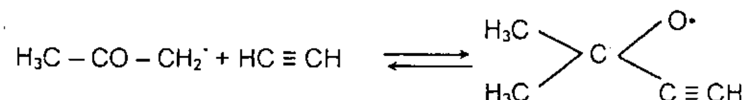
Alcoolatul se consumă în reacţie cu metilbutinolul. Reacţia este controlată de temperatură (sub –10 °C), mediul de reacţie fiind prea vâscos, iar la temperaturi superioare creşte procentul de tetrametilbutandiol format în reacţia secundară:



Metilbutinolul se separă din mediul de reacție după tratare cu apă. Caracterul eterogen al reacției impune folosirea unei concentrații cât mai mari în acetilenă.

În mediul de amoniac lichid și în prezența acetilurilor (de K, Na, Ca etc.), reacția decurge după alt mecanism, fiind o reacție a ionului de acetonat și a acetilenei:



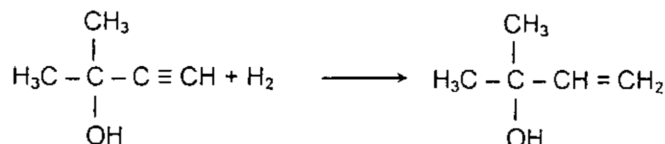


Amoniacul având o presiune de vapori ridicată, se poate folosi cu concentrații mari de acetilenă, la presiuni parțiale relativ mici ale acesteia. De asemenea, amoniacul este un bun dizolvant al acetilenei și fiind puternic ionizant favorizează reacțiile ionice de tipul celor menționate. Concentrațiile mari de acetilenă, prin deplasarea echilibrului spre dreapta, fac să nu mai fie necesare condiții de anhidrizare severă, iar cantitățile de acetilură devin catalitice. Reacția este de ordinul 1 față de acetilenă și de ordinul 1,5 față de catalizator.

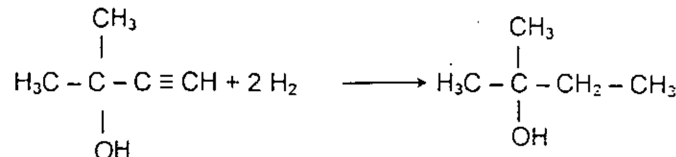
Față de acetonă reacția este de un ordin negativ –1,5, viteza scăzând cu creșterea concentrației inițiale de acetonă.

Metilbutinolul format are, de asemenea, un efect negativ, apărând în ecuația de viteză cu ordinul –0,5. Viteza de reacție este controlată de temperatură, rezultate bune obținându-se pe un interval destul de larg, între –40 și +40 °C.

Reacția de hidrogenare. Metilbutinolul este hidrogenat selectiv la metilbutenol:



problema principală fiind obținerea unui catalizator cu selectivitate mare la conversii înalte, prezența compușilor acetilenici sau a celor formați prin deshidratarea produsului de hidrogenare avansată:



complicând foarte mult operațiile ulterioare de purificare.

Se cunosc numeroase sisteme catalitice de hidrogenare selectivă a triplei legături la dublă legătură (v. purificarea izoprenului).

Se folosesc metale ca platina sau paladiul pe suport; selectivitatea înaltă se obține prin otrăvirea controlată a catalizatorului cu metale grele (Cu sau Pb).

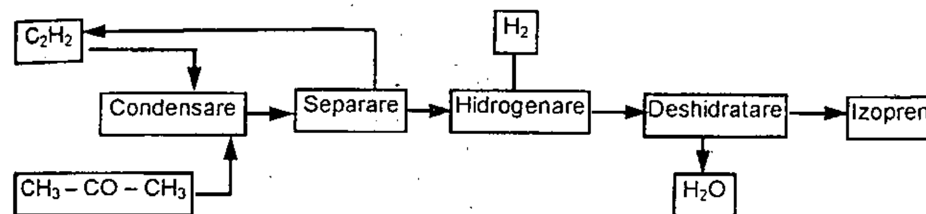
Hidrogenarea se efectuează, în general, în fază lichidă, prezența anumitor substanțe (chinolina, melamina, hexamina) în mediul de reacție având un efect favorabil asupra întârzierii reacției de hidrogenare totală. Reacția este de ordinul 1 față de catalizator și de hidrogen și de ordinul zero față de alcool.

S-a mai propus și hidrogenarea electrolitică în soluție apoasă.

Energia de activare a reacției de hidrogenare este de 5–7 kcal/mol (21–30 kJ/mol).

Deshidratarea alcoolului terțiar obținut se poate realiza pe sulfat de magneziu la 240 °C sau pe alumină, eventual cu 1–5% K_2CO_3, catalizatori care trebuie să nu polimerizeze izoprenul. Reacția are loc la 200–450 °C; metilbutanolul fiind diluat cu vapori de apă. Prezența carbonatului de potasiu mărește considerabil viteza de deshidratare.

Schema de principiu a procedeului este următoarea:



Reacția de etilinare decurge la 10÷40 °C și circa 20 atm, folosind ca dizolvant amoniacul, în fază lichidă, în absența fazei de vapori. Se contactează soluția de acetilenă în amoniac, acetonă și soluție de catalizator. După reacție, catalizatorul este distrus. Produșii de reacție sunt evaporați rapid într-un separator din care se recuperează faza gazoasă (acetilenă și amoniac) și se recirculă. Reziduul de la evaporare se distilă în două coloane, în prima coloană separându-se un mic exces de acetonă (4–5%), iar în a doua coloană produsele grele și sărurile care rămân în soluție apoasă la baza coloanei.

Metilbutinolul astfel obținut (eventual ca azeotrop cu 26% apă) este amestecat cu catalizatorul selectiv de hidrogenare recirculat, și hidrogenat în fază lichidă în reactor continuu, la o temperatură moderată și la o presiune de sub 10 atm.

Produsul se separă de catalizator prin centrifugare și se evaporă. Vaporii alimentează reactorul de deshidratare la 250–300 °C, obținându-se o conversie aproape totală. Se obține izopren alături de apa de deshidratare.

Pentru polimerizare este suficientă o deshidratare premergătoare polimerizării.

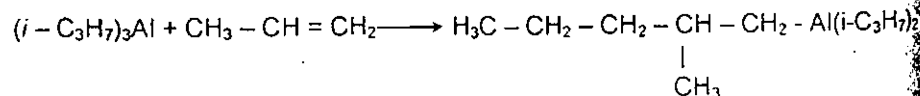
Se indică următoarele condiții pentru materia primă: 99% acetonă tehnică uzuală; min. 99,7% acetilenă; hidrogen uzual pentru hidrogenări (cu max. 10 ppm sulf, arsen, 100 ppm oxid de carbon); amoniac de sinteză.

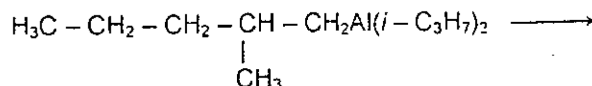
Procedeul bazat pe propenă. Reacțiile de polimerizare a propenei la oligomeri (n = 2... 6) sunt cunoscute de mult timp şi aplicate industrial, mai ales pentru obținerea de trimer şi tetramer care au fost materii prime importante pentru detergenți. Pentru obținerea dimerilor se cunosc mai multe căi, în funcție de sistemul catalitic ales.

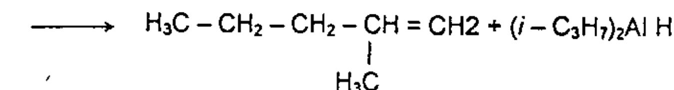
Dimerizarea propenei. Reacția decurge în fază gazoasă, pe catalizatori de kiselgur impregnat cu acid fosforic. Procesul este determinat de timpul de contact, activitatea catalizatorului, presiune, gradul de hidratare al catalizatorului şi temperatura. Compoziția polimerizatului este complexă de la C_5 şi inferioare (formate în procese de rupere şi de recombinare), până la C_{12} şi superioare. Pentru obținerea de dimeri, procesul nu este adecvat, conversiile fiind mici la timpi de contact scurți. La prelungirea timpului de contact, în polimerizat predomină produsele cu temperatură de fierbere înaltă. Randamentele în dimer, în condiții optime, sunt de 50%. Însă din dimer numai circa 70% poate servi pentru obținerea izoprenului. Folosirea acidului fosforic diluat drept catalizator conduce la obținerea unei compoziții puțin diferită.Se poate realiza dimerizarea propenei şi prin trecere peste catalizatori solizi acizi. Eficiența este încă scăzută, ca urmare a producerii de substanțe cu temperatură de fierbere înaltă.

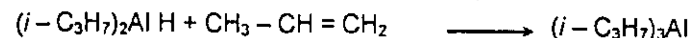
Spre deosebire de catalizatorii cu acid fosforic, catalizatorii solizi acizi prezintă dezavantajul unei dezactivări mai rapide. Fenomenele de dezactivare sunt rezultatul polimerizării mai intense în porii fini ai catalizatorului, care sunt astfel blocați. Studiul relației dintre aciditate şi activitatea catalizatorului de dimerizare a arătat că activitatea unui număr echivalent de centre acide este o mărime constantă, indiferent de natura şi modul de preparare a catalizatorului. Prezența apei protejează catalizatorul, permițând obținerea unei selectivități mai mari (60–80%), în funcție de încărcare. Catalizatorul folosit este un catalizator silice-alumină, neutralizat, pus în contact cu soluția de carbonat şi apoi spălat.

Dintre catalizatorii organo-metalici, folosind triizopropilaluminiul, se poate obține cu randamente cvasicantitative dimerul 2-metil-1-pentena, după reacția:







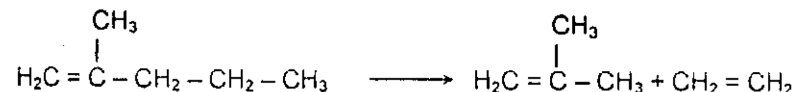


Întreruperea creşterii catenei la dimer se realizează prin prezența nichelului coloidal în sistemul de reacție sau prin asigurarea unor condiții (timp de contact scurt cu o zonă de temperatură înaltă, de 200–300 °C, la concentrație mare în propenă) care să deplaseze echilibrele din sistemul de reacție în sensul dorit, datorită reacțiilor de dezlocuire.

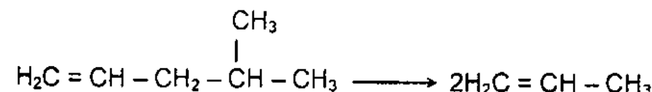
Reacția de dimerizare a propenei în prezența trialchilaluminiului este aproximativ de ordinul 1 față de propenă, cu o energie de activare de circa 14 kcal/mol. Viteza inițială este aproximativ proporțională cu concentrația de inițiator (k_1 = 0,407•10^{-2}min^{-1} la 0,066 mol/l, 2,93•10^{-2}min^{-1} la 0,395 mol/l) şi creşte cu temperatura de la 0,229•10^{-2} la 150 °C la 3,16•10^{-2} la 230 °C (R_3Al =0,165 mol/l). Constanta de viteză a reacției tripropilaluminiului cu propena creşte de la 0,694•10^{-2} mol/l. min, la 150 °C, la 9,68 mol/l•min, la 230 °C. [1].

S-au propus ca sisteme catalitice diferiți trialchili de aluminiu [1].

Reacția de izomerizare. După cum s-a mai arătat, nu toate metilpentenele obținute prin dimerizare sunt utile ca precursori de izopren. La cracare termică unele se descompun cu formare de compuşi nedoriți. Astfel, sunt 2-metil-1-pentena:



şi 4-metil-1-pentena:

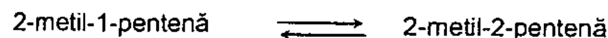


A fost studiată ca atare reacția de izomerizare a hexenelor ramificate, pentru a găsi condiții optime de îmbogățire în precursori.

Pe catalizatori acizi se produc trei tipuri de reacții de izomerizare:

- echilibru între perechile de olefine terțiare, fără altă modificare a structurii;
- distribuția de echilibru a legăturii duble pe toată catena cu migrarea grupei metil;
- distribuția de echilibru a legăturii duble pe toată molecula, cu modificări de structură şi eventual cu cracare.

Concentrațiile de echilibru termodinamic sunt, în general, favorabile izomerilor utili. Astfel, concentrațiile de echilibru calculate din date termodinamice pentru sistemul:

2-metil-1-pentenă  2-metil-2-pentenă

sunt: 2-metil-1-pentenă (30,6%) și 2-metil-2-pentenă (69,4%) la 500 K (227 °C).

În figura 2.5.1 se prezintă, ca funcție de temperatură, concentrațiile izomerilor hexenici prezenți la echilibru cu alți izomeri în fază gazoasă. Pentru acești izomeri sunt prezentate în figura 2.5.2, în funcție de temperatură, valorile energiei libere de izomerizare a reacției în fază gazoasă [1].

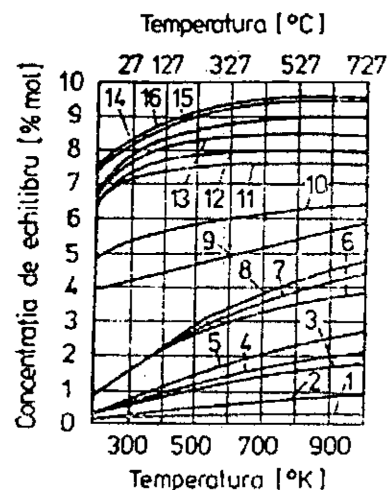


Fig. 2.5.1. Variația concentrațiilor de echilibru ale hexenelor în funcție de temperatură: 1 – 1-hexenă; 2 – *cis*-2-hexenă; 3 – *trans*-2-hexenă; 4 – *cis*-3-hexenă; 5 – *trans*-3-hexenă și 2-metil-1-pentenă; 6 – 3 metil-1-pentenă; 7 – 4-metil-1-pentenă; 8 – 2-metil-2-pentenă; 9 – *cis*-3-metil-2-pentenă; 10 – *trans*-3-metil-2-pentenă; 11 – *cis*-4-metil-2-pentenă; 12 – *trans*-4-metil-2-pentenă; 13 – 2-etil-1-butenă; 14 – 2,3-dimetil-1-butenă; 15 – 3,3-dimetil-1-butenă; 16 – 2,3-dimetil-2-butenă.

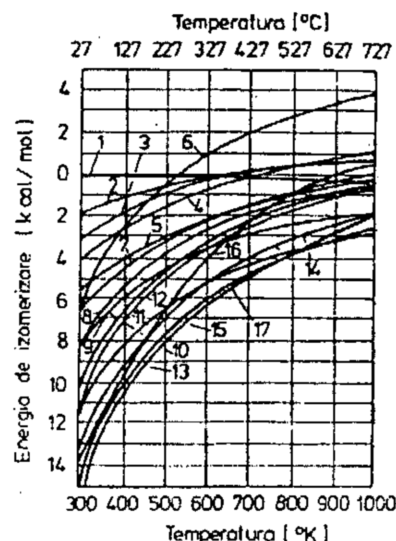


Fig. 2.5.2. Variația energiei libere de izomerizare a hexenelor în funcție de temperatură: 1 – 1-hexenă; 2 – 3-metil-1-pentenă; 3 – 4-metil-1-pentenă; 4 – *cis*-3-hexenă; 5 – *cis*-2-hexenă; 6 – 3,3-dimetil-butenă; 7 – *trans*-3-hexenă; 8 – 2-etil-1-butenă; 9 – *trans*-2-hexenă; 10 – *cis*-4-metil-2-pentenă; 11 – *trans*-4-metil-2-pentenă; 12 – 2-metil-1-pentenă; 13 – 2,3-dimetil-1-butenă; 14 – *cis*-3-metil-2-pentenă; 15 – *trans*-3-metil-2-pentenă; 16 – 2,3-dimetil-2-butenă; 17 – 2-metil-2-pentenă.

Valorile minime corespund izomerului termodinamic cel mai stabil.

Din datele prezentate rezultă posibilitatea izomerizării în cataliză acidă, a componentelor unor produși dimerizați proveniți din diferite surse, cu formarea preferențială de precursori.

Demetanizarea metilhexenelor. Cracarea necatalitică a unei fracțiuni 50–70 °C de dimeri-hexene ramificate, efectuată la 750 °C, cu timpi de contact până la 2 s dă o fracțiune gazoasă: metan (30–40%), etenă (10–15%), propenă (5–8%) și butene (0,4).

Fracțiunea condensată are o compoziție complexă, conținând ciclopentadienă, izopren, piperilenă. În fracțiunea 32–34 °C izoprenul reprezintă 80–85%, cu un randament total de circa 15%. Prezența vaporilor de apă ca diluant evită formarea de cocs.

Bromul, acidul bromhidric, compușii bromurați au un efect catalitic, ridicând considerabil conversia și randamentul în izopren (tabelul 2.5.8).

După cum se vede, la adăugarea unei cantități de 4–6% mol. acid bromhidric, conversiile cresc până la 55%, iar randamentele ating 66%.

Influența timpului de contact și a temperaturii de cracare 2-metil-2-pentenei este reprezentată în figura 2.5.3, iar variația selectivității cu conversia în figura 2.5.4 [12].

Izoprenul se obține cu un randament de maximum 65%.

Tabelul 2.5.8

Cracarea termică a 2-metil-2-pentenei

Temperatura [°C]	Timpul de staționare [s]	Raportul apă: hidrocarbură	Acid bromhidric [% mol]	Conversia la izopren [%]	Randamentul în izopren [%]
651	0,2028	5,50	–	10,97	51,11
655,8	0,2256	4,08	4,1	36,27	61,99
659	0,2415	4,43	6,0	54,50	66,95
677,4	0,2070	6,15	–	21,15	41,50

Randamentul după recircularea produselor nereacționate.

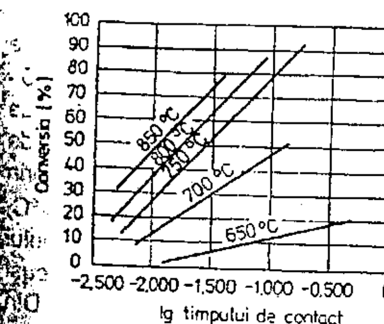


Fig. 2.5.3. Variația conversiei în funcție de timpul de contact la diferite temperaturi.

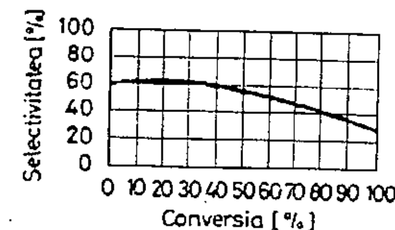
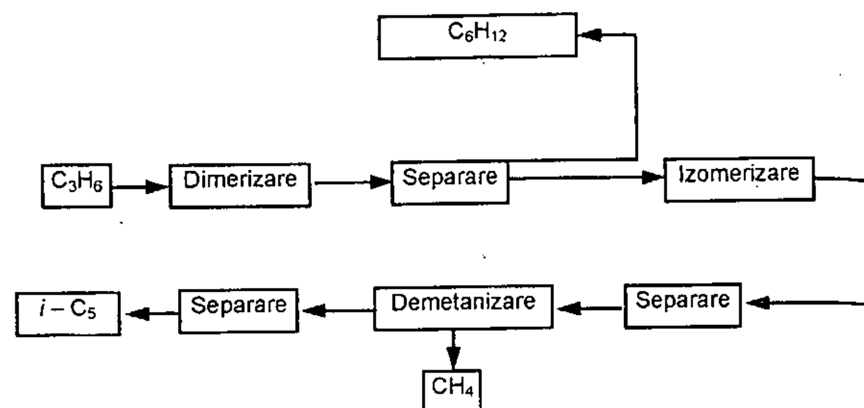


Fig. 2.5.4. Variația selectivității în funcție de conversia la piroliza 2-metil-2-pentenei, la 650–850 °C.

Catalizatorii (Al_2O_3, generatori de radicali ca tetraetilplumb) accelerează viteza de cracare.

Schema de principiu a procedeului este următoarea:



În figura 2.5.5 este reprezentată schema unei instalaţii în care propena este dimerizată la 2-metil-1-pentenă în prezenţa triizopropilaluminiului.

Reacţia decurge în fază lichidă la 200 °C şi circa 210 atm. Din cauza reactivităţii alchililor de aluminiu, materia primă nu trebuie să conţină compuşi polari şi oxigen, pentru a evita consumul de catalizator. Se poate folosi o fracţiune C_3 care conţine propan. Reacţia este exotermă şi trebuie asigurată preluarea căldurii de reacţie. Conversia este de 60–90% cu randamente de 95%. Catalizatorul este foarte selectiv, singurul dimer format fiind 2-metil-1-pentenă.

După separare prin vaporizare rapidă şi după recircularea catalizatorului, dimerul este separat prin distilare în prezenţa unei hidrocarburi grele ca reziduu de blaz pentru recirculare.

2-Metil-1-pentena obţinută ca produs de vârf este izomerizată pe catalizatori acizi în strat fix, la 150–300 °C, cu viteze de volum de 0,5–150 l/ l•h (lichid). Izomerizarea este complicată de unele reacţii de polimerizare, în funcţie de catalizatorul folosit, obţinându-se randamente de 99% la conversii mari. Produsul de reacţie, 2-metil-1-pentenă, separat prin distilare de izomerul iniţial nereacţionat este supus pirolizei la 650–800 °C, cu timpi de staţionare de 0,05–0,3 s, în prezenţa aburului şi a acidului bromhidric. Alegerea unui catalizator adecvat evită formarea de compuşi acetilenici. Conversiile ating 50% cu randamente de circa 70%. Din condensat se separă stratul apos de acid bromhidric care se recirculă, iar izomerul brut se purifică prin distilare.

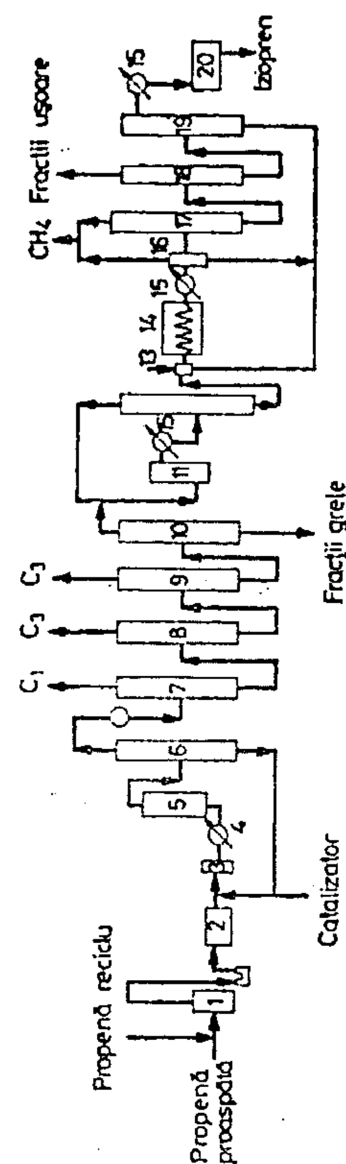


Fig. 2.5.5. Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a izoprenului prin procedeul bazat pe propenă: 1 – vas pentru amestecarea propenei proaspete cu propena recirculată; 2 – rezervor pentru propenă lichefiată; 3,13 – vase de amestec cu catalizator; 4 – preîncălzitor; 5 – reactor de dimerizare; 6 – coloană de detentă; 7 – coloană pentru separarea gazelor reziduale; 8 – coloană pentru recuperarea propenei; 9,10 – coloane pentru purificarea dimerului; 11 – reactor pentru izomerizare; 12 – coloană pentru separarea 2-metil-2-pentenei; 14 – cuptor pentru piroliză; 15 – condensatoare; 16 – separatoare de gaze; 17 – coloană pentru demetanizare; 18 – coloană pentru separarea fracţiunilor uşoare; 19 – coloană pentru separarea izoprenului pur; 20 – rezervor pentru izopren

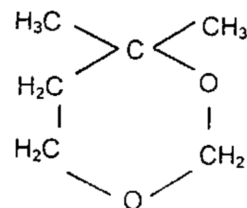
Procedeul bazat pe izobutenă. ***Reacția de condensare.*** Alchenele pot fi condensate cu formaldehida la temperaturi înalte cu formare de alcooli nesaturați și deplasarea adiacentă a dublei legături, în prezența acizilor minerali, formându-se dioli și 1,3-dioxani.

Spre deosebire de alte olefine, prin a căror condensare se formează atât compuși din seria dioxanului cât și din seria oxitetrahidropiranică, izobutena formează o singură serie, principalul reprezentant fiind 4,4-dimetil-1,3-dioxanul.

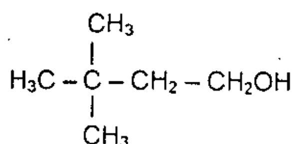
O cantitate însemnată de izobutenă (23–25% față de izobutena reacționată) suferă hidratarea la alcool terț-butilic.

La condensarea izobutenei cu formaldehida, studiul analitic amănunțit a arătat formarea compușilor: compușii numiți din prima generație, cei cu o singură legătură C – C formată în reacție. De la unii dintre aceștia derivă compușii din a doua generație și din a treia generație care se formează prin reacții succesive ale dublelor legături cu formaldehida [9], conform următoarelor scheme:

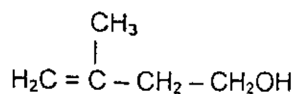
Compuși din prima generație



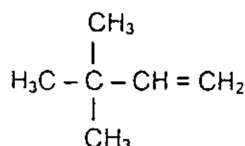
4,4-DIMETIL-1,3-DIOXAN



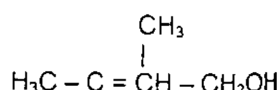
3-METIL-1,3-BUTANDIOL



3-METIL-3-BUTEN-1-OL

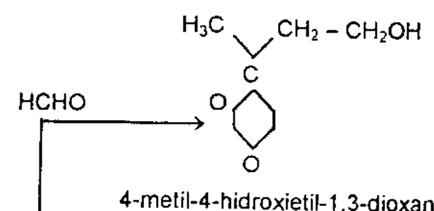


3-METIL-1-BUTEN-3-OL

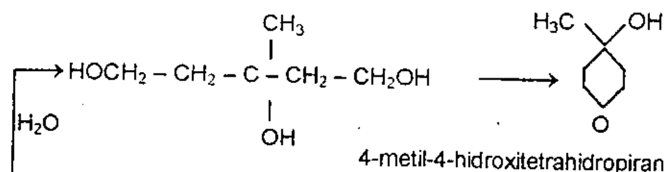


3-METIL-1,3-BUTANDIOL

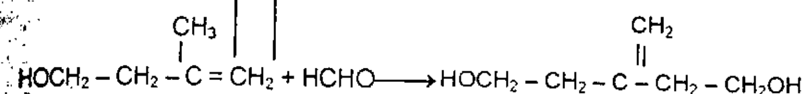
Compuși din a doua generație

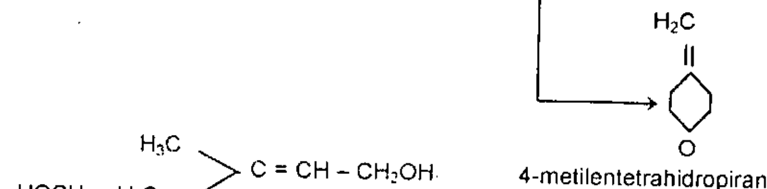


4-metil-4-hidroxietil-1,3-dioxan

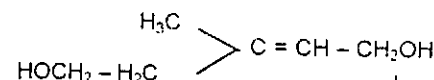


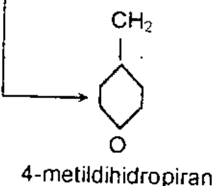
4-metil-4-hidroxitetrahidropiran



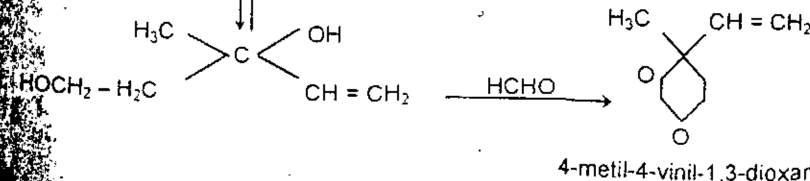


4-metilentetrahidropiran



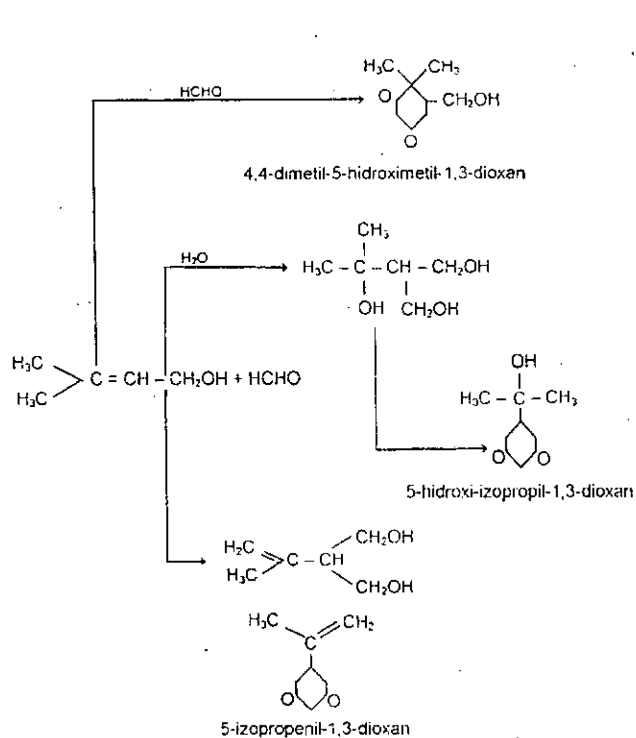


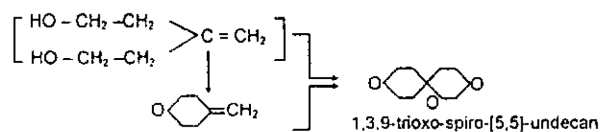
4-metildihidropiran

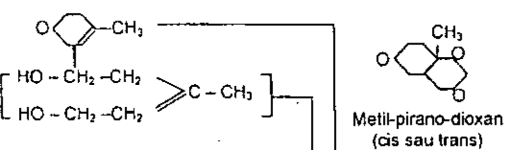


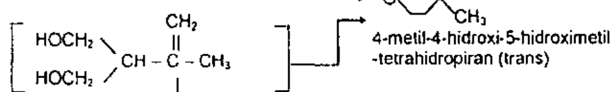
4-metil-4-vinil-1,3-dioxan

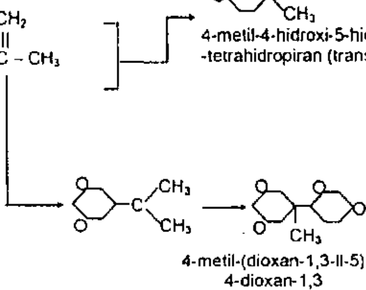
Compuşi din a treia generaţie





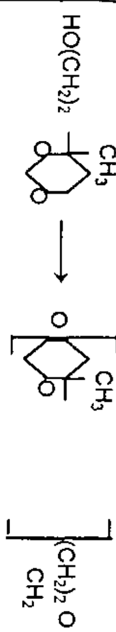






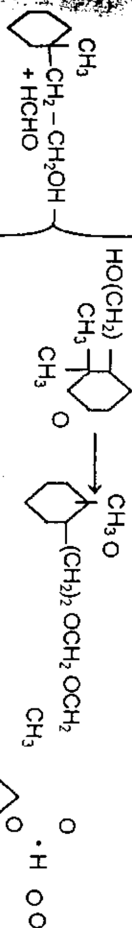
Din reacţii secundare de acetalizare, eterificare şi esterificare apar produşii următori din a treia generaţie.

Formali

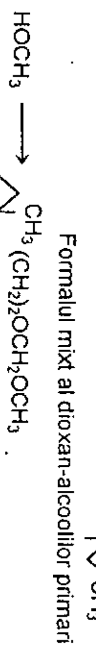


Formalul metil-hidroxietil-dioxanului



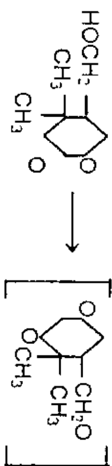


Formalul mixt al dioxan-alcoolilor primari

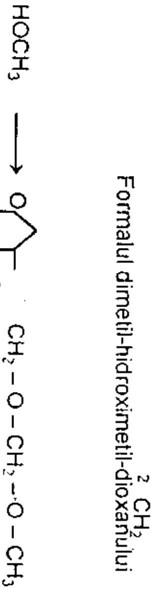


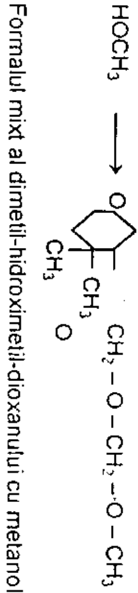
Formalul mixt al metil-hidroxietil-dioxanului cu metanol



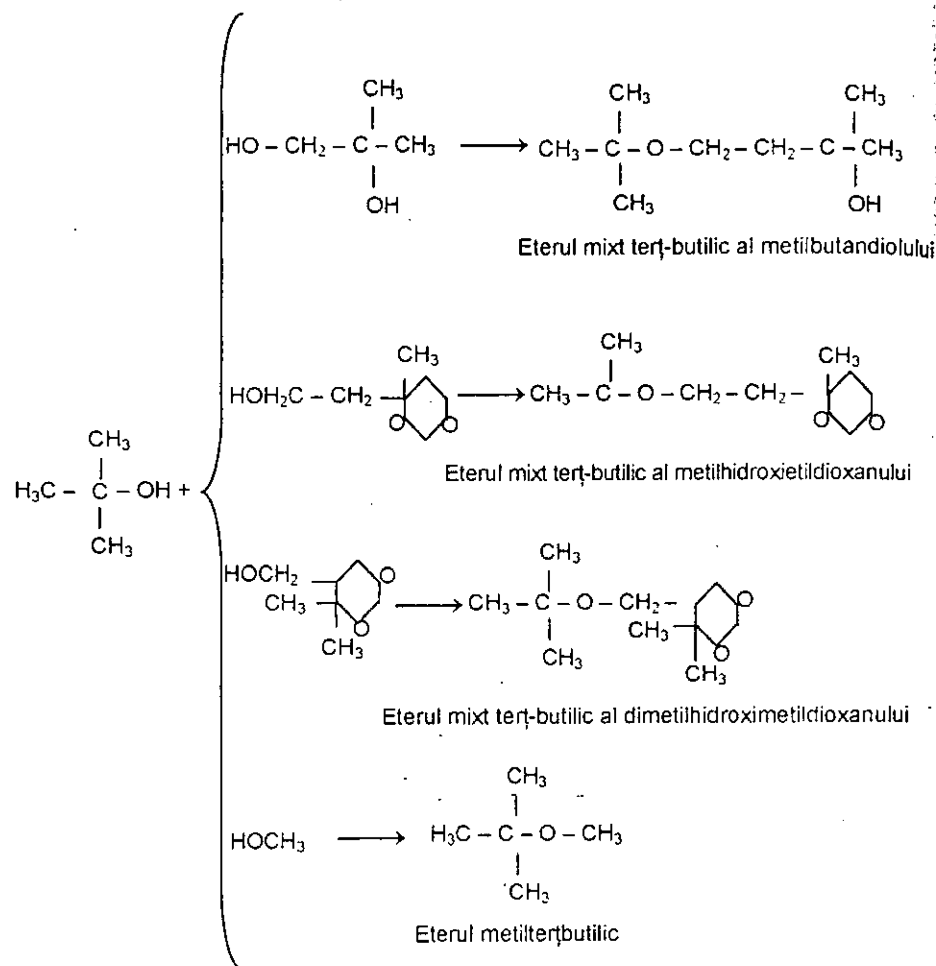


Formalul dimetil-hidroximetil-dioxanului





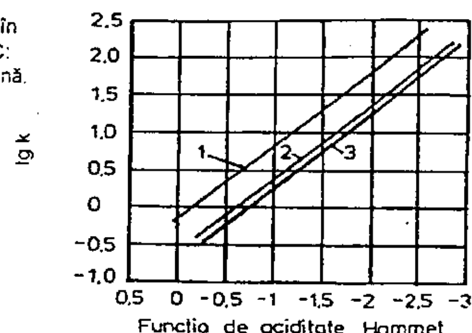
Formalul mixt al dimetil-hidroximetil-dioxanului cu metanol



Viteza de reacţie a diferitelor alchene este de ordinul 1 în raport cu alchena şi cu formaldehida şi creşte cu concentraţia acidului. Influenţa acidului nu corespunde unei relaţii simple ci trebuie exprimată prin funcţia de aciditate Hammett, aşa cum rezultă din figura 2.5.6.

Diferenţa de viteză de reacţie între diferiţi indivizi chimici face ca din amestecul 1-butenă şi 2-butenă să reacţioneze de preferinţă ultima şi permite ca dintr-un amestec de hidrocarburi gazoase $C_3 + C_4$ să reacţioneze numai izobutena.

Fig. 2.5.6. Variaţia vitezei de reacţie în funcţie de aciditate Hammett la 60°C: 1 – 2-butadienă; 2 – propenă; 3 – 1-butenă.



Cracarea. Cracarea termică a dioxanilor la 200–600 °C duce, cu randamente mici, la formarea de diene, olefine, formaldehidă etc. Ca toţi acetalii, 1-3-dioxanil hidrolizează în cataliză acidă, cu formare de dioli şi formaldehidă. Reacţia este de echilibru şi se poate deplasa eliminând una dintre componente pe măsura formării ei, respectiv formaldehida sub formă de metilal. O parte din diol trece într-un monoester metilic, formându-se în paralel un alcool nesaturat şi izopren. Cu alcool *n*-butilic, formaldehida dă butilal cu temperatură de fierbere înaltă. În mediu acid, diolul se descompune rapid la izopren, care devine produsul principal al reacţiei [1].

Obţinerea izoprenului prin cracarea catalitică a dimetildioxanului se realizează în prezenţă de catalizator, dintre care cei mai importanţi sunt prezentaţi în tabelul 2 5.9.

În reacţia de cracare se formează, alături de izopren, şi alţi produşi secundari şi un reziduu numit *rezidol II*.

Reacţia de cracare catalitică pe catalizatorii acizi redaţi în tabelul 2.5.9 decurge după un mecanism ionic, dioxanul fiind absorbit pe centrii acizi ai catalizatorului, iar viteza de reacţie depinde de aciditatea totală [10].

În literatura de specialitate sunt descrise schemele de principiu ale unor instalaţii industriale de obţinere a izoprenului bazat pe izobutenă [1].

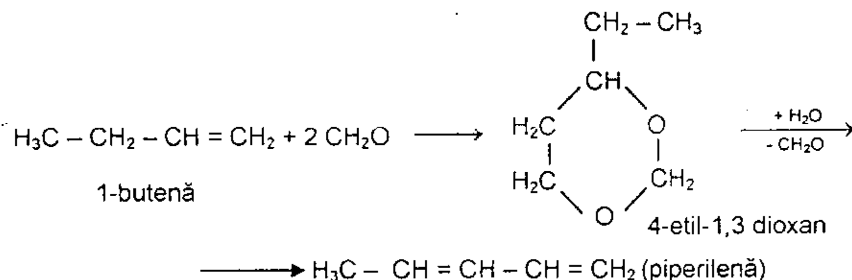
Procedeul foloseşte drept materii prime principale izobutena şi formaldehida. Din considerente tehnice şi de cinetică este utilă folosirea unei concentraţii cât mai mari de formaldehidă, deoarece se adaugă şi problema concentrării formaldehidei formate din reacţia de cracare. Cum în mod obişnuit concentraţia comercială uzuală este de 37–40% cu câteva procente de metanol (pentru stabilizare şi evitarea polimerizării), apare necesară fabricarea formaldehidei în cadrul complexului de sinteză a izoprenului. Se pot realiza, astfel, concentraţii cât mai mari cu folosirea unei singure instalaţii de concentrare.

Tabelul 2.5.9

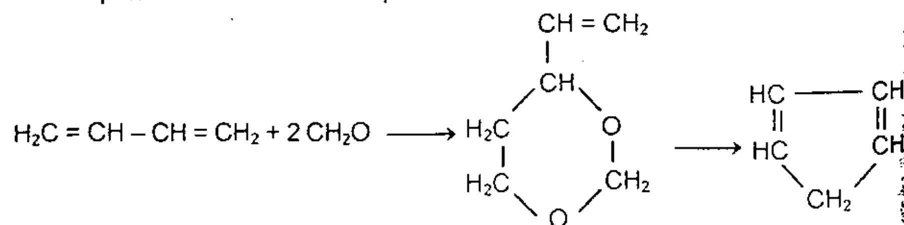
Catalizatorii pentru cracarea catalitică a 4,4 dimetil-1,3-dioxanului

Sistemul catalitic	Condițiile de lucru	Conversia [%]	Randamentul [%]
Fosfat de bor pe silice	400 °C, debit 250 mol/kcal h	100	15
Acid fosforic pe carbură de siliciu, cuarț (20% gr.)	250 °C, diluare cu gaz inert (azot, vapori de apă etc. 30 – 95%)	50	85
Acid fosforic pe suport	150 – 300 °C, 1 – 2 atm, diluare cu vapori de apă 1:1	50	95
Diferite suporturi, caolin, zgură etc.			
Fosfați de calciu pe suport (catalizator KSD)	375 °C, diluare cu vapori de apă	80	64 – 70
Fosfați de amine cu sodiu etc.	200 – 300 °C	–	–

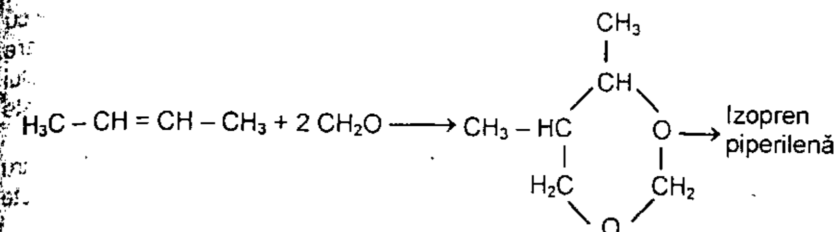
Izobutena poate avea practic orice concentrație. Se indică posibilitatea folosirii atât a fracțiunilor C_4 provenite de la cracarea catalitică, cu 15–18% izobutenă, cât și a fracțiunii C_4 de la cracarea cu abur, cu 35–40% izobutenă, după separarea butadienei până la 1%. Compoziția fracțiunii utilizate determină gradul de epuizare în izobutenă, astfel încât formarea de 4-etil-1,3-dioxan din 1-butenă să fie minimă. Această impuritate conduce în cursul cracării la formarea de piperilenă:



Butadiena reacționează în mod asemănător, cu formare de vinildioxan, care prin cracare trece în ciclopentadienă:



2-butena formează 4,5-dimetildioxan, care se descompune prin cracare într-un amestec de izopren și piperilenă



Se folosește un exces de circa 100% formaldehidă, sub formă de soluție 30–40%; la concentrații prea mici se formează cantități excesive de alcool terțbutilic, iar la concentrații prea mari apar produse grele. Cantitatea de acid (sulfuric sau fosforic) este de circa 5% pentru a obține o viteză de reacție suficientă, a realiza o selectivitate optimă și a permite o separare ușoară a produselor.

Temperatura de reacție este cuprinsă între 55 și 75 °C. Se lucrează la presiuni superioare celei atmosferice, până la 15 atm, și se preferă presiuni la care fracțiunea C_4 să fie lichidă. Se realizează astfel, atât o viteză de reacție mai mare, cât și extracția a 4,4-dimetildioxanului cu hidrocarburile lichide, evitând acțiunea hidrolizantă a soluției acide. Acest considerent a dus la elaborarea unei variante în care soluția de formaldehidă este adusă în contact cu izobutena într-o coloană pulsatoare în care faza organică constă din izobutenă într-un dizolvant inert (chiar fracțiunea C_4) circulând în contracurent.

Produsele de reacție se separă într-o fază organică, conținând 4,4-dimetil-1,3-dioxanul, și o fază apoasă care este readusă la concentrația inițială de formaldehidă și apoi se recirculă. Faza organică se supune unei neutralizări, unei evaporări rapide pentru recuperarea hidrocarburilor netransformate, iar reziduul este distilat în vid pentru obținerea dimetil-dioxanului pur. În această etapă se separă reziduul, așa numitul rezidol I.

Dimetildioxanul este supus cracării catalitice.

Drept catalizator servește acidul fosforic pe carbură de siliciu sau pe rutil; el are o bună rezistență mecanică și cocsul format se desprinde ușor de pe el, datorită proprietăților abrazive ale suportului. Catalizatorul este regenerat continuu prin injectare de acid fosforic.

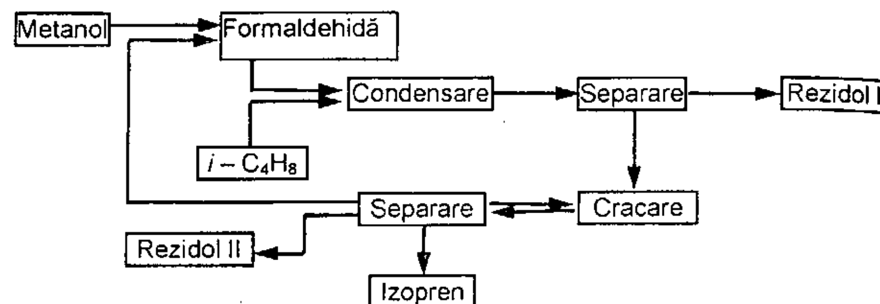
Cracarea are loc în prezența vaporilor de apă (30–60%) și la temperaturi de 200–300 °C.

Se lucrează la conversii de 40–50% cu randamente în izopren de 89%.

După un timp de circa 40 h de funcționare se ajunge la un regim de echilibru considerat acceptabil. Optimizarea parametrilor depinde de costul utilajului (scăderea vitezei de volum mărind volumul reactorului), de consumul de utilități și de cel al materiilor prime (prin modificarea randamentului).

Produsul care iese din reactor este răcit rapid la 20 °C prin amestecare intimă cu un efluent apos condensat. Această fază apoasă, care se separă prin decantare de faza organică, este răcită şi recirculată cu viteză mare la amestecare, după eliminarea cotei corespunzătoare aportului reactorului. Faza organică se distilă, pentru separarea dioxanului nereacţionat, a rezidolului II şi a izobutenei. Se obţine izopren cu o puritate foarte mare.

Faza apoasă se tratează în instalaţia de concentrare pentru recuperarea formaldehidei. Schema de principiu a acestui procedeu este următoarea:



Produsele secundare pot reprezenta până la 25% faţă de izopren. Rezidolul I este un lichid clar, cu temperatură de congelare joasă, saturat, cu numeroase grupe hidroxilice care se foloseşte drept combustibil, în domeniul răşinilor, iar prin descompunere catalitică se obţine izopren.

Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a izoprenului din fracţia C_4 se prezintă în figura 2.5.7.

Caracteristicile rezidol I sunt următoarele:

– intervalul de distilare, °C	150 – 425
– densitatea, g/cm^3	1,107 – 1,135
– vâscozitatea la 50 °C, cP	13,5 – 17,5
– temperatura de curgere, °C	36... + 42
– indicele de hidroxid	60 – 135
– cifra de brom	1,5 – 14

iar circa 30% este constituit din alcooli dioxanici superiori.

Rezidolul II (circa 8% faţă de izopren) este constituit din produse grele, colorate, cu numeroase duble legături, provenite în special din polimerizarea izoprenului (printre ei s-a identificat limonenul), care se folosesc drept combustibili, urmărindu-se şi posibilitatea utilizării ca uleiuri sicative.

Procedeul de obţinere a izoprenului din izobutenă şi formaldehidă, într-o singură treaptă, în faza gazoasă, prin intermediul metilalului,

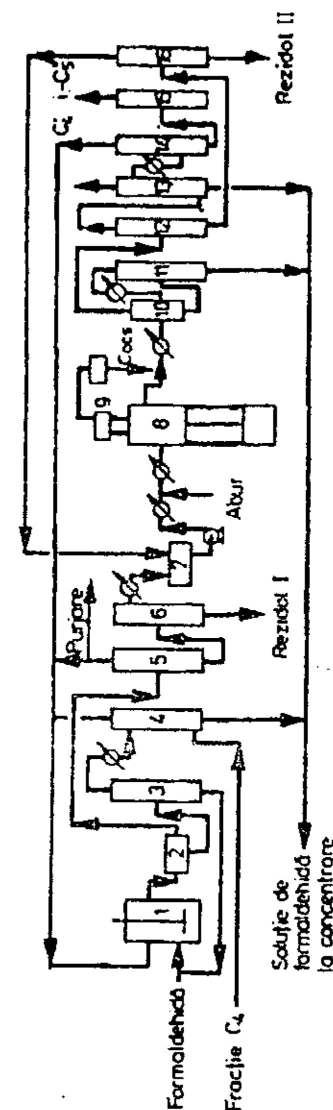


Fig. 2.5.7. Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a izoprenului din fracţie C_4:
1 – reactor pentru sinteza dimetildioxanului; 2 – decantor; 3 – coloană de distilare a fazei apoase; 4 – coloană de extracţie a fracţiunii C_4; 5 – coloană de detentă; 6 – coloană de distilare în vid a fazei organice; 7 – rezervor pentru dimetildioxan; 8 – reactor de cracare; 9 – vas pentru regenerarea catalizatorului; 10 – rezervor-separator de produse de cracare; 11 – coloană de distilare a fazei apoase; 12 – coloană de separare a fazei organice; 13 – coloană de spălare; 14 – coloană de separare a izobutenei; 15 – coloană de separare a izoprenului; 16 – coloană de recuperare a dimetildioxanului în rezidol II.

reprezintă o cale superioară atât din punct de vedere tehnic cât şi economic. Procedeul foloseşte un reactor cu catalizator în strat fix, uşor de operat şi întreţinut, dat fiind faptul că mediul de reacţie nu este corosiv. În plus, materia primă – izobutena – nu trebuie să fie de puritate ridicată, eliminându-se operaţia de distilare extractivă.

În figura 2.5.8 se prezintă schema tehnologică simplificată a procedeului de fabricare a izoprenului în fază gazoasă, într-o singură treaptă [7].

Formaldehida şi metanolul recirculat sunt alimentate în reactorul de formare a metilalului unde are loc formarea acestuia în sistemul de cataliză acidă.

Excesul de apă este îndepărtat la baza coloanei *3*, iar metilalul produs se alimentează în reactoarele de sinteză *1,2* unde vine în contact cu izobutena şi în care are loc formarea izoprenului. Reactorul funcţionează la temperaturi cuprinse între 250–350 °C, la o viteză spaţială de cca. 5 şi la un raport molar izobutenă/metilal de circa 6:1.

În coloana *4* are loc separarea metanolului care se recirculă în reactorul *3* pentru formarea metilalului, în coloana *5* se separă izoprenul de reciclu, în coloana *6* sunt îndepărtate butenele nereacţionate, iar în coloanele *7*, *8* şi *9* se separă şi se purifică izoprenul, grad polimerizare stereospecifică.

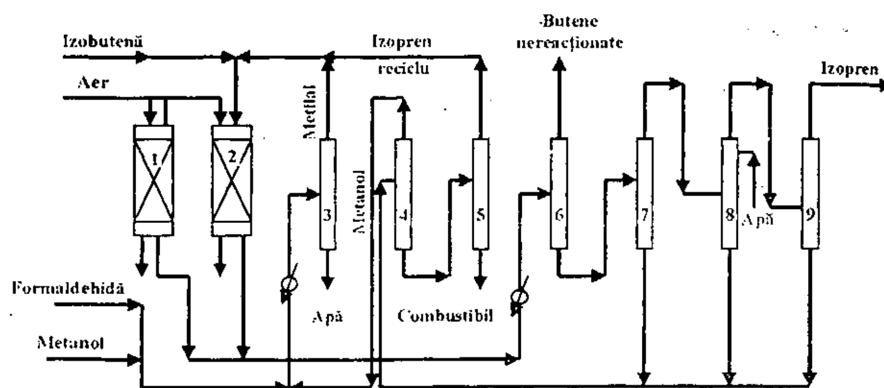


Fig. 2.5.8. Schema tehnologică simplificată a instalaţiei de fabricare a izoprenului într-o singură treaptă:
1, 2 – reactoare în strat fix; 3 – reactor metilal; 4 – coloană recuperare metanol; 5 – coloană recuperare izopren; 6 – coloană separare butene nereacţionate; 7 – coloană distilare azeotrop; 8 – coloană spălare cu apă 9 – separare izopren.

Procedeul triolefin. Pe această cale se obţine izopren din izobutenă şi *n*-butene sau propenă. Primele comunicări în legătură cu procedeul triolefin datează din anul 1964 şi aparţin lui Bank şi Bailey. Prima instalaţie

a fost construită în Canada, la Varennes, în 1966, pentru conversia propenei în etenă şi butenă.

Schema pe operaţii a procesului de obţinere a izoprenului din izobutenă şi *n*-butene sau propenă se prezintă în figura 2.5.9, iar schema tehnologică simplificată numai pentru faza de sinteză a izoamilenelor se prezintă în figura 2.5.10.

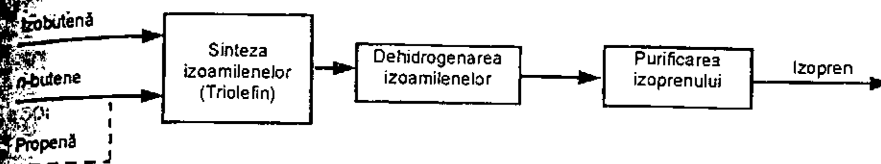


Fig. 2.5.9. Schema pe operaţii a procedeului triolefin.

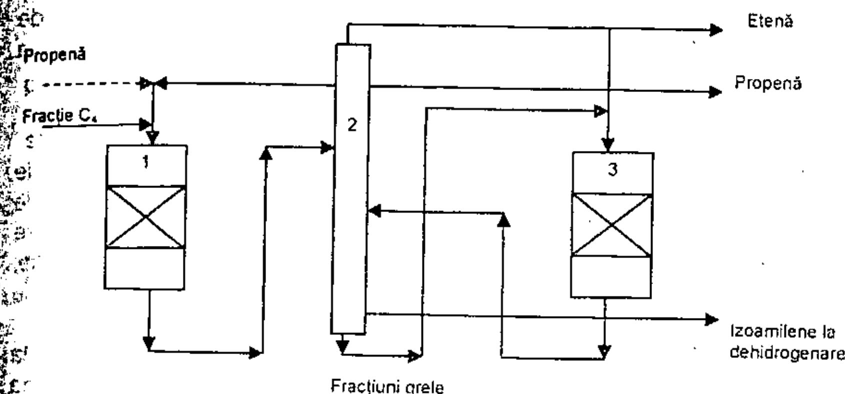
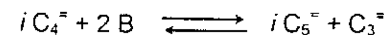


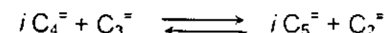
Fig. 2.5.10. Schema tehnologică simplificată a sintezei izoamilenelor prin procedeul triolefin:
1– reactor treapta *I*; 2 – sistem de coloane de separare; 3 – reactor treapta *II*.

Materia primă este constituită din izobutenă care conţine 2-butenă şi cantităţi limitate de 1-butenă care, aşa cum s-a arătat, conduce la produse secundare nedorite. Catalizatorul de disproporţionare este sensibil la un număr de impurităţi care în mod normal se găsesc în fracţia C_4, cum sunt: apă, compuşii cu sulf, acetilenele şi diolefinele.

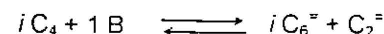
În reactorul de disproporţionare treapta I au loc următoarele reacţii principale:



$$i\,C_4^{=} + 2\,B \rightleftharpoons i\,C_5^{=} + C_3^{=}$$



$$i\,C_4^{=} + C_3^{=} \rightleftharpoons i\,C_5^{=} + C_2^{=}$$



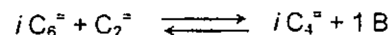
$$i\,C_4 + 1\,B \rightleftharpoons i\,C_6^{=} + C_2^{=}$$

Conversia izobutenei se situează între 0,4 şi 0,6, iar randamentul teoretic este de 1,25 kg izoamilene/kg de izobutenă convertită. În practică randamentul este de 0,9.

Efluentul din reactorul I se alimentează într-un sistem de fracţionare pentru separarea şi purificarea produselor rezultate din sistem. Cantitatea de propenă recirculată depinde de conţinutul alimentării reactorului I în 2-butenă.

În caz că materia primă conţine cantităţi scăzute de 2-butenă, atunci se adaugă din exterior propenă.

Produsele grele din sistemul de fracţionare împreună cu etena sunt introduse în reactorul de disproporţionare treapta II, în care au loc următoarele reacţii:



$$i\,C_6^{=} + C_2^{=} \rightleftharpoons i\,C_4^{=} + 1\,B$$

care conduc la formarea izo şi *n*-butenelor ce se recirculă în sistemul de fracţionare. Implementarea celui de-al doilea reactor de disproporţionare a olefinelor poate să conducă la creşterea randamentului de izoamilene.

Catalizatorul de disproporţionare folosit în reactoarele de disproporţionare este format din oxid de tungsten depus pe suport de silice.

Dehidrogenarea amilenelor are loc pe catalizatori de tipul oxizilor de fier, în prezenţa aburului, în reactoare în strat fix, de tipul celor folosite pentru dehidrogenarea butenelor la butadienă. Variaţiile de proces care influenţează dehidrogenarea izoamilenelor sunt: temperatura de reacţie, presiunea din sistem, viteza volumară, viaţa catalizatorului şi tipul de reactor folosit.

Creşterea presiunii în reactorul de dehidrogenare conduce la scăderea selectivităţii formării izoprenului, creşterea temperaturii la intrarea în stratul de catalizator conduce la conversii ridicate per trecere; reactoarele adiabatice pot face să scadă conversia izoamilenelor pe ultima parte a stratului de catalizator, ca urmare a scăderii temperaturii efluenţilor de reacţie.

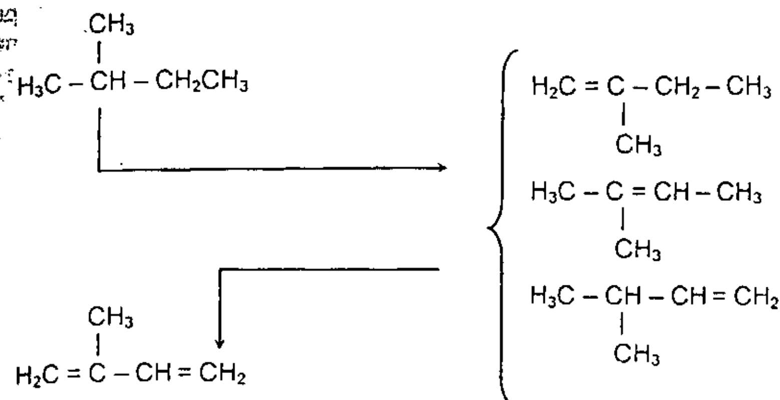
La un conţinut de circa 12% gr. *n*-amilene în alimentare, conversia izoamilenelor la izopren este de circa 65% la temperatura de 704 °C şi la o viteză volumară de 2,4 $m^3/h \cdot m^3$ cat.

Procedee bazate pe hidrocarburi C_5. Sinteza izoprenului prin dehidrogenarea catalitică a izopentanului este asemănătoare obţinerii butadienei.

Se folosesc aceleaşi instalaţii, catalizatori, condiţii de lucru; utilajele sunt aceleaşi pentru ambele fabricaţii, ajungându-se chiar la producerea lor (izopren+butadienă) simultană în aceeaşi instalaţie.

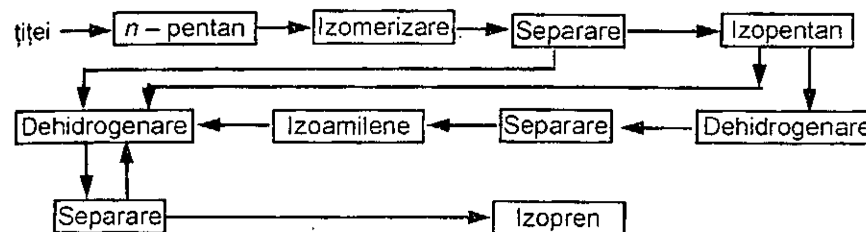
Pentru sinteza izoprenului din izopentan s-au elaborat numeroase variante, în funcţie de materia primă supusă dehidrogenării.

Reacţiile principale sunt următoarele:



Ca şi butadiena, obţinerea izoprenului direct din izopentan decurge prin intermediul metilbutenelor.

Schema de principiu este următoarea:



Procedeul în două faze. Este asemănător celui de fabricare a butadienei din butan în două faze.

La dehidrogenarea izopentanului la izopentene, se lucrează în mod obişnuit la 550–600 °C şi 25–175 mm Hg., cu viteze de volum de 0,7–2 h^{-1} (lichid). Se formează şi mici cantităţi de izopren. Condiţiile de reacţie şi influenţa parametrilor sunt asemănătoare celor descrise în treapta 1 de dehidrogenare a *n*-butanului [1].

S e p a r a r e a   i z o p e n t e n e l o r. Produsul de dehidrogenare al primei etape de dehidrogenare conţine cele trei metilbutene izomere: izopren, izopentan nereacţionat şi produşii formaţi prin izomerizare şi dehidrogenarea lor. De asemenea, apar numeroase alte hidrocarburi care provin din reacţii de cracare şi de dehidrogenare.

Pentru separare, simpla rectificare este puţin utilizată, deoarece pe lângă complexitatea amestecului, care conţine hidrocarburi cu temperaturi de fierbere apropiate, se formează şi numeroşi azeotropi.

Se pot obține izopentene de puritate avansată prin extracția fracțiunii C_5 cu acid sulfuric de 65%; extractul acid este separat și supus unei extracții cu hidrocarburi grele (parafine C_6 – C_{10}) în cantitate mai mare, astfel încât distribuția între cele două faze să fie avantajoasă extracției izopentenelor.

Schema unei instalații pentru separarea izopentenelor cu concentrație mare, prin extracție cu acid sulfuric, este reprezentată în figura 2.5.11.

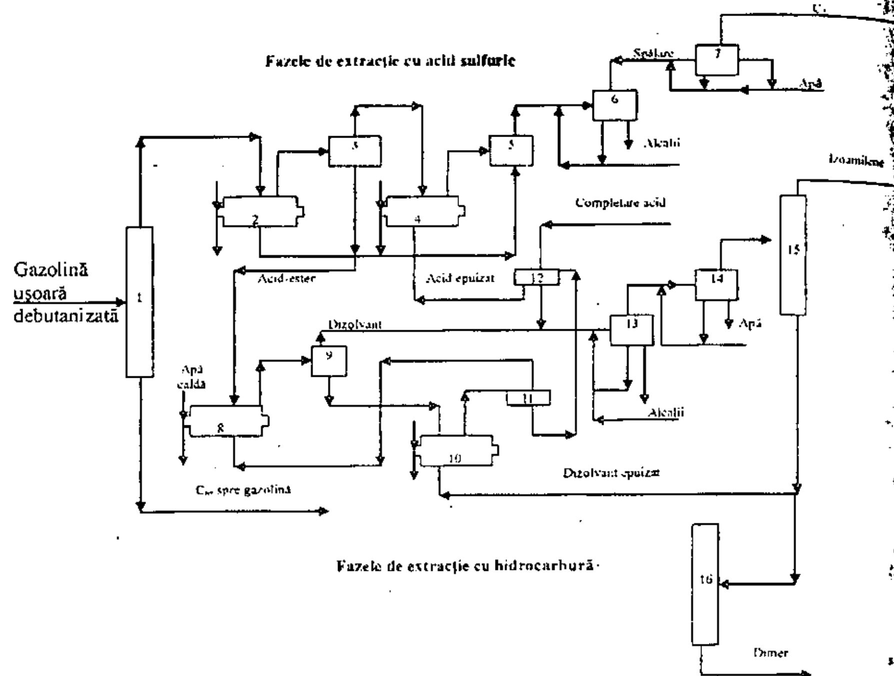


Fig. 2.5.11. Schema tehnologică a instalației de separare a izoamilenelor: 1 – coloană pentru fracționarea gazolinei; 2,4,8,10 – vase de contactare; 3,5,9,11,12 – vase de decantare; 6,13 – vase de amestecare; 7,14 – vase de separare; 15 – coloană pentru distilarea izoamilenelor; 16 – coloană pentru recuperarea dizolvantului.

Izopentenele terțiare pot fi extrase din amestecuri, prin hidratare selectivă pe cationiți.

Dehidrogenarea izopentenelor la izopren. În treapta a doua se folosesc catalizatorii uzuali de la obținerea butadienei din butene, în condițiile obișnuite pentru butadienă.

Studiul cineticii dehidrogenării izopentenelor individuale la izopren a arătat că 2-metil-2-butenele se dehidrogenează cu viteze maxime (tabelul 2.5.10).

Tabelul 2.5.10

Constantele reacțiilor de dehidrogenare a izopentenelor

Temperatura [°C]	Coeficientul de absorbție		3-metil-1-butenă			2-metil-1-butenă			2-metil-2-butenă		
	C_6H_8	H_2	$k^{1)}$	$E^{2)}$	lg k_0	k	E	lg k_0	k	E	lg k_0
560	3,55	0,8	5,13	29,9	6,18	5,92	22,1	6,55	7,39	21,1	6,36
580	2,86	0,8	6,90	–	–	8,32	–	–	9,39	–	–
590	2,6	0,8	7,90	–	–	9,36	–	–	10,93	–	–
600	2,4	0,8	9,03	–	–	10,93	–	–	3,29	–	–

1) k este constanta de viteză, în $cm^3 \cdot min/cm^3$.
2) E este energia de activare, în $kcal/cm^3 mol$.

D e h i d r o g e n a r e a î n t r-o s i n g u r ă t r e a p t ă. În figura 2.5.12 este reprezentată schema unei instalații de dehidrogenare. Alimentarea constă din izopentan sau amestec izopentan-izopentene, la care se adaugă produsul recirculat de la separare. Amestecul este vaporizat prin schimb de căldură cu un curent de ulei cald și adus la temperatura de reacție într-un cuptor cu flacără. După ce trece prin reactorul de dehidrogenare în funcțiune (celelalte fiind în regenerare sau purjare), efluentul este răcit prin contact direct cu un curent de ulei de răcire, comprimat și trecut la secția de recuperare a fracțiunii C_5. Sistemul de recuperare constă din sistemul de coloane de absorbție-desorbție-debutanizare, după care produsul trece la secția de separare a izoprenului. Fracțiunea se separă în izopren de înaltă puritate, piperilenă și reciclu izopentan-izopentenă.

Se lucrează la 550–650 °C, la viteze volumare (lichid) de 1,5 – 3,5 h^{-1}. Cum în reacțiile de producere a dienelor echilibrul și selectivitatea sunt favorizate de presiuni joase, se preferă presiuni de 200–250 mm Hg.

Pentru un catalizator dat, creșterea temperaturii medii de lucru determină creșterea cantității de izopren, dispariția izopentanului, formarea de cocs și de gaze. La temperaturi excesive cresc și degradările termice în preîncălzitoare, schimbătoare etc. Echilibrul monoolefine $\rightleftharpoons$ diolefine este favorizat de temperaturi înalte.

Mărirea vitezei volumare are un efect contrar. Presiunea are un efect mai complex. La presiuni joase este favorizată formarea de izopren. Pe măsura ridicării ei, scade cantitatea de izopren, în timp ce formarea de gaze, cocs și dispariția izopentanului sunt favorizate.

În tabelul 2.5.11 se prezintă unele date privind obținerea izoprenului din izopentan.

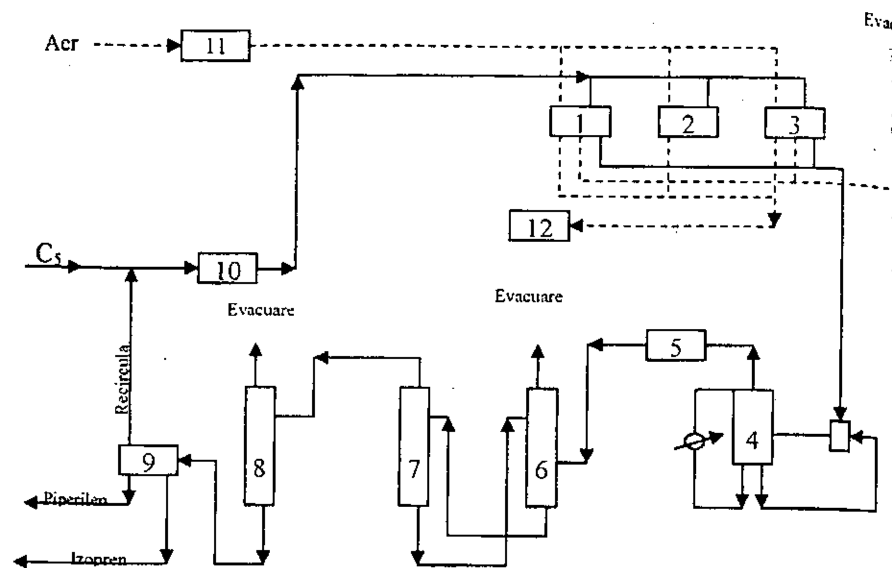


Fig. 2.5.12. Schema tehnologică a instalației de dehidrogenare într-o singură treaptă: 1,2,3 – reactoare de dehidrogenare; 4 – răcitor; 5 – compresor; 6 – coloană de absorbție; 7 – coloană de desorbție; 8 – coloană de debutanizare; 9 – instalația de purificare a izoprenului; 10 – încălzitor de izopentan; 11 – încălzitor de aer; 12 – boiler; *linia continuă* – circuitul hidrocarburilor; *linia întreruptă* – circuitul aerului.

Tabelul 2.5.11

Obținerea izoprenului din izopentan

Componentul	Alimentare [%]			Produse de reacție total [%]	Combustibil gazos [%]	Piperilenă produsă [%]	Izopren produs [%]
	Proaspătă	Recirculată	Totală				
Hidrogen	–	–	–	1,0	3,9	–	–
Metan	–	–	–	0,6	2,4	–	–
Etenă	–	–	–	0,7	2,7	–	–
Etan	–	–	–	0,7	2,7	–	3
Propenă	–	–	–	1,4	5,5	–	–
Propan	–	–	–	0,7	2,7	–	–
Butan	1,2	–	0,3	1,2	4,7	–	–
Butene	–	–	–	2,2	8,7	–	–
Butadiene	–	–	–	0,2	0,8	–	–
Izopentan	94,9	74,1	79,3	55,8	2,4	–	–
Izopentene	–	22,1	16,6	17,1	0,4	1,4	0,2
Izopren	–	0,4	0,8	12,1	0,4	–	46,1
n-pentan	3,9	1,1	1,8	0,8	–	–	–
n-pentene	–	2,3	1,7	1,7	–	–	–
Piperilenă	–	–	–	2,0	–	7,9	–
C_{6+}, cocs, C și H_2O	–	–	–	1,8	–	–	–

Fracțiunea de piperilenă (cu izopren) poate fi hidrogenată selectiv la monoolefine C_5 normale, care sunt izomerizate și recirculate în zona de dehidrogenare. Hidrogenarea se poate conduce pe catalizatori de: Ni, Cu, W_2S_3 etc., la 190–250 °C și 1,5–7 atm. Izomerizarea pe alumină decurge la 200–400 °C și la presiune atmosferică.

Dehidrogenarea amestecurilor izopentan-izopentene. La dehidrogenarea amestecurilor izopentan-izopentene se utilizează catalizatori de crom-aluminiu, la presiune joasă, în prezența unor diluanți inerți (azot, dioxid de carbon și nu apă).

Alături de olefine, se supune dehidrogenării și izopentanul netransformat în prima treaptă, el fiind în același timp și diluant pentru olefine.

Conversia este aceeași ca și la prima treaptă. În esență, procedeul este asemănător cu dehidrogenarea într-o singură treaptă, unde se folosesc, prin recircularea amestecurilor, izopentan-izoamilene.

Producerea simultană de izopren și butadienă. Sunt posibile și aici diverse variante, prezentând anumite avantaje din punct de vedere economic.

D e h i d r o g e n a r e a s i m u l t a n ă a b u t e n e l o r ș i a i z o p e n t e n e l o r. Se bazează pe posibilitatea purificării paralele butadienă-izopren cu eficacitate mare. Procedeul (fig. 2.5.13) constă în următoarele:

- dehidrogenarea prealabilă a fracțiunii C_4 la butene, pe catalizator de oxid de crom-alumină, în reactoare care funcționează alternativ timp de 7–15 min;
- separarea prin distilare extractivă în două faze a hidrocarburilor nesaturate, cu acetonitril apos; C_4 nereacționat se recirculă;
- separarea butadienei prin extracție lichid-lichid cu soluție apoasă de acetat de cupru amoniacal. Butenele împreună cu izoamilenele constituie alimentarea fazei următoare. Izoamilenele provin din fracțiunea C_5 a unei cracări cu vapori;
- dehidrogenarea simultană C_4' + C_5' pe catalizatori de oxid de fier, oxid de crom, carbonat de potasiu, la presiune de 200–400 mm Hg și circa 600 °C. Conversiile superioare celor individuale sunt 25% pentru C_4' și 35,5% pentru $i - C_5'$;
- separarea într-un sistem desorbție-absorbție la presiune atmosferică și 100–180 °C, cu separarea gazelor ușoare și a polimerilor în fracțiunea $C_4' - C_4''$... i- $C_5' - i$- C_5'';
- separarea prin distilare într-o fracțiune $C_4' - C_4''$ în circuitul de extracție a butadienei;
- separarea izoprenului de izoamilene prin distilare extractivă cu acetonitril apos, cu recircularea izoamilenelor;
- separarea izoprenului de piperilenă prin distilare.

Materia primă este constituită din 1% izobutan, 81,5% *n*-butan, 16,5% izopentan, 1% *n*-pentan, iar faza recirculată din 3,9% izobutan, 7,1% izobutenă, 25,7% *n*-butene, 46,6% *n*-butan, 0,4% butadiene, 12,2% izopentan, 8,6% izopentene, 0,1% izopren, 0,1% *n*-pentan, 0,4% *n*-pentene.

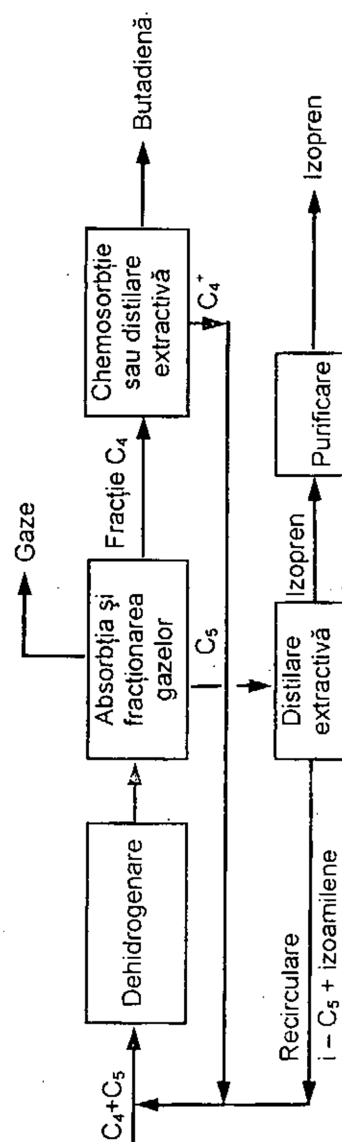


Fig. 2.5.13. Schema de principiu de obținere concomitentă a izoprenului și butadienei.

D e h i d r o g e n a r e a s i m u l t a n ă a a m e s t e c u r i l o r C_4 – C_5. După unele date izoprenul se poate obține cu randamente superioare, alături de butadienă, din amestecuri care conțin hidrocarburi C_5 (până la 49% izopentene) și C_4 (până la 45% *n*-butene), prin dehidrogenare într-o singură treaptă. Selectivitatea de formare a izoprenului în zona catalitică este superioară celei obținute în condiții echivalente în absența hidrocarburilor C_4. În același timp, selectivitatea pentru formarea butenelor și a butadienei este la fel de bună cu cea obținută în condiții echivalente în absența hidrocarburilor C_5.

Este, de asemenea, posibil, în aceste condiții, să se obțină conversii totale mai mari, fără dificultăți pentru realizarea unui bilanț termic corespunzător.

Procedeul cuprinde mai multe trepte (fig. 2.5.14):

1) Prepararea unui amestec de hidrocarburi care constă din:
- hidrocarburi C_4 recirculate;
- hidrocarburi C_5 recirculate;
- hidrocarburi C_4 proaspete;
- hidrocarburi C_5 proaspete.

Acest amestec trebuie să cuprindă 10–60% hidrocarburi C_5, în special izopentan, și 90–40% hidrocarburi C_4, în special butan.

2) Dehidrogenarea prin trecerea printr-un reactor adiabatic cu catalizator Houdry sub formă de granule, la viteze volumare de 1–6 h^{-1} (lichid), la 550–600 °C.

3) Separarea efluentului din reactor într-o serie de fracțiuni incluzând o fracțiune C_4 recirculată, o fracțiune C_5 recirculată și o fracțiune de produse.

4) Separarea produsului de reacție în izopren și butadienă.

Menținerea conversiilor și randamentelor în raport cu obținerea butadienei sunt arătate în tabelul 2.5.12.

Tabelul 2.5.12

Dehidrogenarea simultană a fracțiunii C_4 – i-C_5

Alimentarea	100% *n*-C_4H_{10}	25% *n*-C_5H_{12} 75% *n*-C_4H_{10}
Catalizatorul, suprafața specifică, m^2/g	26	26
Viteza de volum (lichid), h^{-1}	1,3	1,2
Conversia, % *n*-C_4H_2O	39	39
Butene, % față de *n*-C_4H_{10}	21	21
Butadienă, % față de *n*-C_4H_{10}	7	7
Selectivitatea totală, %	72	72
Temperatura medie, °C	580	565
Conversia, % *i*-C_5H_{12}	–	36
Izopentene, % față de *i*-C_5H_{12}	–	16
Izopren, % față de *i*-C_5H_{12}	–	11
Selectivitatea totală, % *i*-C_5	–	75

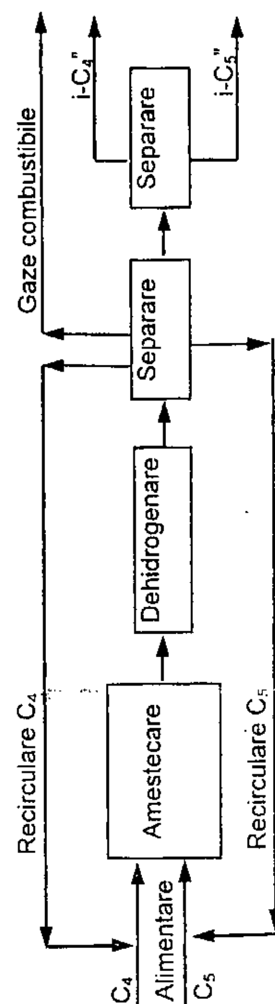


Fig. 2.5.14. Schema de principiu a dehidrogenării simultane a amestecurilor $C_4 - C_5$.

Procedeul este foarte flexibil și poate fi aplicat în orice condiții de variație în compoziția materiei prime, după cum este livrată sau dacă necesită modificarea raportului butadienă/izopren; cu excepția părții de separare, instalația și catalizatorul sunt identice cu cele ale instalațiilor Houdry obișnuite.

Separarea izoprenului. Complexitatea amestecurilor rezultate la dehidrogenarea izopentanului sau a izopentenelor ridică probleme complicate de separare. Hidrogenul și hidrocarburile $C_1 - C_4$ se separă ușor datorită temperaturilor de fierbere mult diferite. Fracțiunea C_5' din cauza complexității temperaturilor de fierbere apropiate și formării de azeotropi este greu de separat în componente individuale, separându-se cel mult în fracțiuni mai înguste, cu 2–3 componente.

În tabelul 2.5.13 se dau volatilitățile relative ale hidrocarburilor C_5 pure.

Prin fracționare pe coloane cu 60 talere teoretice, la rații de reflux de 60–70 se pot obține concentrații în izopren de 94–95%. Pentru purități superioare sunt necesare metode speciale.

Tabelul 2.5.13

Volatilitățile relative ale hidrocarburilor C_5 pure

Componentul	Temperatura de fierbere [°C]	Volatilitatea relativă [%]
Izopentan	27,9	1,25
1-pentenă	30,1	1,16
2-metil-1-butenă	31,0	1,13
Izopren	34,1	1,00
n-pentan	36,1	0,95
2-*trans*-pentan	35,9	0,95
2-*cis*-pentan	37,0	0,92
2-metil-2-butenă	38,6	0,87
Piperilenă (*cis* și *trans*)	42,0	0,78
Ciclopentadienă	42,0	0,78
Ciclopentenă	44,0	0,71
Ciclopentan	49,3	0,61

Chemosorbția. F o r m a r e a d e s u l f o n e. Izoprenul reacționează cu dioxidul de sulf, cu formarea unei sulfone (cu temperatura de fierbere de 63–64 °C). Reacția de formare a sulfonei are loc la 30–80 °C, cu dioxid de sulf lichid. În aceste condiții, ciclopentadiena formează o polisulfonă insolubilă în lichide organice, iar piperilena o sulfonă lichidă. Prin extracție cu un lichid organic și ulterior descompunere termică, se separă izoprenul. Viteza de descompunere este mult diferită, sulfona piperilenei descompunându-se la 100 °C, iar cea a izoprenului la 136 °C.

Tabelul 2.5.14

Volatilitățile relative ale unor hidrocarburi C_5 în dizolvanți

a. Furfurol

Hidrocarbura	Temperatura [°C]						
	1,3	**10,5**	**20**	**29,4**	**40,1**	**49,6**	**59,2**
n-pentan	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Izopentan	0,68	0,70	0,73	0,72	0,77	0,75	0,78
3-metil-1-butenă	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1-pentenă	1,57	1,56	1,55	1,51	1,46	1,54	1,44
1-metil-1-butenă	1,92	1,88	1,83	1,78	1,74	1,71	1,65
trans-2-pentenă	2,14	2,56	1,99	1,93	1,86	1,82	1,70
cis-2-pentenă	2,30	2,22	2,12	2,09	1,98	1,93	1,86
2-metil-2-butenă	2,79	2,68	2,58	2,49	2,35	2,28	2,08
Izopren	4,16	3,94	3,75	3,64	3,35	3,29	3,07
trans-1,3-pentadienă	60,9	5,71	5,50	5,03	4,57	4,37	4,02
cis-1,3-pentadienă	7,01	6,49	6,00	5,66	5,06	4,85	4,45

b. Dimetilformamidă

Hidrocarbura	Temperatura [°C]						
	1,2	**9,7**	**20,0**	**30,7**	**40,0**	**49,8**	**59,2**
n-pentan	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Izopentan	0,75	0,77	0,76	0,78	0,79	0,80	0,81
3-metil-1-butenă	1,16	1,20	1,16	1,15	1,15	1,15	1,14
1-pentenă	1,80	1,77	1,71	1,64	1,62	1,59	1,55
2-metil-1-butenă	2,17	2,14	2,06	1,92	1,90	1,85	1,76
trans-2-pentenă	2,27	2,19	2,07	1,94	1,90	1,85	1,76
cis-2-pentenă	2,50	2,44	2,30	2,14	2,10	2,03	1,93
2-metil-2-butenă	2,94	1,85	1,66	2,44	2,39	2,28	2,18
Izopren	5,70	5,48	4,96	4,40	4,19	3,88	3,88
trans-1,3-pentadienă	8,12	7,69	6,76	5,82	5,50	5,05	4,70
cis-1,3-pentadienă	9,33	8,58	7,61	6,47	6,10	5,55	5,13

c. Acetonitril

Hidrocarbura	Temperatura [°C]				
	– 12,4	**–1,0**	**+ 4,8**	**+10,7**	**+15,8**
n-pentan	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Izopentan	0,75	0,77	0,77	0,78	0,79
3-metil-1-butenă	1,40	1,25	1,26	1,22	1,20
1-pentenă	1,89	1,83	1,80	1,75	1,75
2-metil-1-butenă	2,37	2,22	2,16	2,05	2,04
trans-2-pentenă	2,37	2,22	2,16	2,05	2,04
cis-2-pentenă	2,72	2,51	2,46	2,34	2,28
2-metil-2-butenă	3,10	2,86	2,76	2,62	4,26
Izopren	5,34	4,89	4,65	4,38	4,26
trans-1,3-pentadienă	7,30	6,35	6,22	5,95	5,75
cis-1,3-pentadienă	8,26	7,24	7,08	6,84	6,45

C h e m o s o r b ț i a c u s ă r u r i d e c u p r u. Mult utilizată pentru obținerea butadienei, metoda de extracție cu săruri de cupru monovalent a fost propusă și pentru obținerea izoprenului. Contactarea se realizează cu soluție de clorură cuproasă cu un conținut de 1–5% clorură de amoniu, la 0–5 °C, timp de 10 min.

Soluția de acetat cupro-amoniacal nu este utilă din cauza solubilității reduse a izoprenului. Folosirea de acizi organici care formează complecși intramoleculari (acid salicilic, acid antranilic) permite obținerea unor agenți de chemosorbție mai eficace.

Chemosorbția cu săruri de cupru nu s-a extins în separarea industrială a izoprenului.

Distilarea azeotropă. Pentru separarea izoprenului prin distilare azeotropă au fost propuse numeroase substanțe: acetona, formiatul de metil, propenoxidul, izopropilamina etc.

Prin distilare azeotropă însă nu s-au obținut puritățile avansate necesare.

Distilarea extractivă. Separarea prin distilare extractivă a dat cele mai bune rezultate pentru separarea izoprenului. Pentru mărirea selectivității prin reducerea solubilității hidrocarburii se preferă folosirea dizolvanților cu aditivi, de obicei apă. De asemenea, prin prezența aditivului se realizează o micșorare a temperaturii de fierbere a dizolvantului.

Se utilizează ca dizolvanți: acetonitrilul, acetona, furfurolul, dimetilformamida, formiatul de metil, *n*-metilpirolidona.

Volatilitățile relative pentru hidrocarburile C_5 în prezența dizolvanților sunt date în tabelul 2.5.14.

În figura 2.5.15 este reprezentată schema unei instalații de separare a izoprenului prin distilare extractivă cu dimetilformamidă. Dizolvantul se introduce pe la partea superioară a coloanei de rectificare, la mijlocul căreia intră amestecul de hidrocarburi C_5. Dizolvantul circulă de sus în jos, extrăgând din amestec componentele cu volatilitate minimă; în sistem circulă și un diluant. Nu se recomandă apă, care accelerează descompunerea dimetilformamidei, ci benzen sau o hidrocarbură superioară.

Cantitatea de dizolvant este de 2 vol./vol. hidrocarbură.

Numeroase brevete propun folosirea dizolvanților selectivi, fără rectificare, pentru separarea izoprenului prin extracție simplă [1].

Purificarea izoprenului. Prin procedeele descrise anterior se poate obține izopren cu o concentrație de 93 – 98%.

Pentru polimerizarea stereospecifică fiind necesare purități ridicate și mai ales absența anumitor impurități, acetilene, ciclopentadiene etc, se impune o purificare suplimentară.

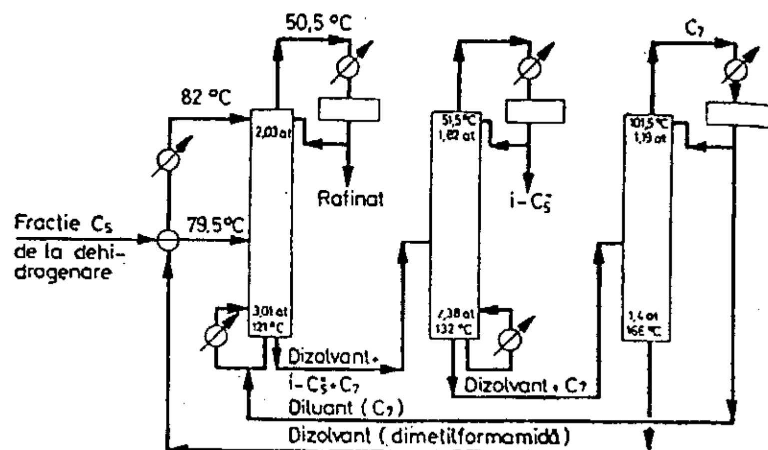


Fig. 2.5.15. Schema tehnologică a instalației de separare a izoprenului prin distilare extractivă cu dimetilformamidă.

a) D i s t i l a r e a f r a c ț i o n a t ă. Distilarea izoprenului pe 45 talere teoretice la o rație de reflux de 45:1, după o perioadă inițială de echilibru de 4 h la reflux total, permite obținerea de izopren polimerizabil stereospecific cu o puritate de 99,2–99,7%.

b) E l i m i n a r e a i m p u r i t ă ț i l o r. Ciclopentadiena poate fi îndepărtată cu anhidridă maleică. Se percolează izoprenul lichid la 25 - 30 °C peste un strat fix de anhidridă maleică sau se tratează cu soluție benzenică de anhidridă maleică. Conținutul coboară de la 2% la cantități de ordinul părților pe milion în izoprenul separat prin distilare.

Cu benzaldehidă în prezența etoxidului de sodiu se formează o fenilfulvenă; distilarea soluției conduce la izopren pur, care se spală în soluție de $NaHSO_3$, pentru îndepărtarea benzaldehidei.

Acetilenele pot fi îndepărtate prin:

- hidrogenare selectivă pe catalizatori de nichel, de molibden;
- descompunerea la 440 °C pe catalizator Fe_2O_3 – $Cr_2O_3 \cdot KOH$ în prezența vaporilor de apă;
- tratare cu sodiu metalic;
- adsorbție pe site moleculare de 5 Å la 125 °C urmată de arderea adsorbitului în curent de aer.

Compușii carbonilici proveniți eventual de la distilarea azeotropă sau extractivă se îndepărtează (de la 0,1% la 6 ppm) prin agitare cu soluție apoasă de amoniac și hidroxilamină.

Compușii cu S, N (dimetilformamida, amina etc.) se rețin până la nivelul de 2–20 ppm prin trecere în fază lichidă peste cărbune activ impregnat.

Pentru obținerea izoprenului stau la dispoziție numeroase procedee, elaborate la nivel industrial. Alegerea unuia sau a altuia dintre procedee depinde de o serie de factori, specifici condițiilor locale.

Procedeul C_3 în care se consumă circa 19% din carbon, ca metan, necesită cantități importante de propenă.

Procedeul C_4 implică existența unor unități de mare tonaj de metanol-formaldehidă și a unui disponibil de izobutenă. Din proces rezultă cantități mari de produse secundare care trebuie valorificate.

Procedeul C_5 necesită consum specific ridicat de izopentene. Pentru a pune la dispoziție aceste cantități sunt necesare capacități mari de prelucrare a țițeiului.

Aceste considerente trebuie corelate în cadrul unei balanțe cu celelalte utilizări ale materiilor prime.

Dintre procedeele enumerate, se fabrică efectiv izopren, la nivel industrial, din izoamilene, din izopentan, din izobutenă-formaldehidă, din acetonă și acetilenă și mai cu seamă prin separare din benzina de piroliză, rezultată din instalațiile care folosesc fracțiuni lichide pentru cracarea la presiune scăzută.

Izopropen din benzina de piroliză

Fracția C_5 din benzina de piroliză conține hidrocarburi nesaturate care se pot transforma în componenți cu o ridicată valoare adăugată.

În tabelul 2.5.15 se prezintă compoziția, punctele de firbere și cifra octanică a coponentelor fracției C_5, separată din benzina de piroliză [13].

Tabelul 2.5.15

Compoziția fracției C_5 din benzina de piroliză

Component	Punct de firbere, °C	Cifra octanică	Compoziția, %
3-metil-1-butena	20,2	97,5	0,5
Izopentan	27,9	92,3	8,5
1-pentan	30,0	90,9	2,7
2-metil-1-butena	31,2	102,5	6,0
Izopren	34,1	99,0	15,4
n-pentan	36,1	61,7	12,3
cis-trans-2-pentena	36,4/37,0	98,0	2,0
2-metil-2-butena	38,6	97,3	4,0
Ciclopentadiena	41,0	103,0	20,0
1,3-pentadiena	42,1	–	14,0
Ciclopentena	44,3	93,0	13,4
Ciclopentan	49,3	101,0	1,2

Izoprenul și ciclopentadiena nu se pot separa ușor prin distilare datorită diferenței foarte mici între punctele de fierbere ale acestora; cu toate acestea, ciclopentadiena (CPD) se poate ușor dimeriza la

diciclopentadiena, cu punct de fierbere mult mai ridicat, şi care poate fi uşor separată prin simpla distilare.

Consumul mondial de diciclopentadiena a crescut continuu în perioada 2006–2009, cu o rată de peste 50% pe an, datorită utilizării acesteia în fabricarea răşinilor de hidrocarburi şi răşinilor poliesterice nesaturate. Produsul diciclopentadiena (DCPD) se comercializează în două tipuri: 92% şi 83% puritate. Schema de proces pentru recuperarea izorenului şi DCPD, se prezintă în figura 2.5.16.

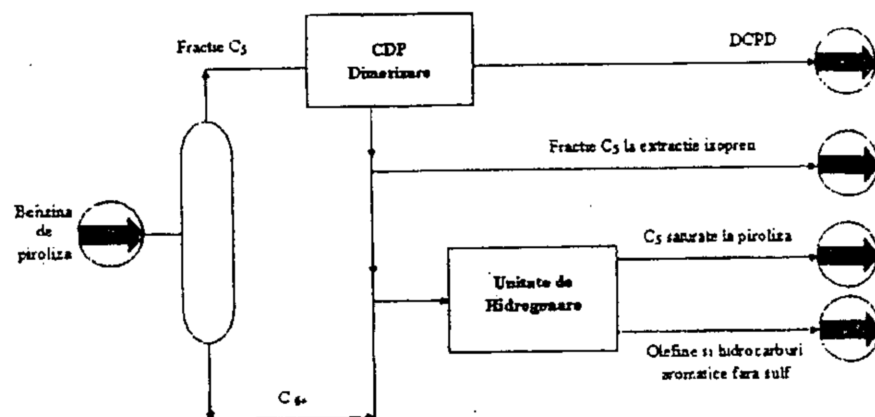


Fig. 2.5.16. Separarea fracţiei C_5.

Benzina de piroliză este mai întâi depentanizată pentru a produce fracţia C_5, liberă de componenţi mai grei care altfel ar afecta puritatea DCPD. Fracţia C_5 este trimisă la unitatea de hidrogenare.

După dimerizarea CPD, fracţia C_5 îmbogăţită în izopropen (25%) poate fi valorificată prin separarea izoprenului, prin distilare extractivă cu dimetilformamidă sau alţi solvenţi selectivi.

De menţionat faptul că în China se colectează fracţia C_5 de la instalaţiile de piroliză, se separă izoprenul cu care apoi se alimentează o unitate de fabricare a poliizoprenului cu o capacitate de ccca. 120 000 t/an.

În România a existat, în anii 1980, o astfel de instalaţie de recuperare a izoprenului din fracţia C_5, proiectată de IPROCHIM şi IPIP, cu o capacitate de 200 000 t/an fracţie C_5, din care se obţineau 33 000 t/an izopren, destinat fabricării poliizoprenului, amplasată la Petrobrazi. Această unitate a funcţionat, la parametrii proiectaţi, până în anul 1989, după care, odată cu privatizarea Petrom, de către OMV – în anul 2004, a fost demolată şi vândută la fier vechi.

Atunci când nu este necesară separarea izoprenului, cea mai economică cale o reprezintă trimiterea acesteia (fracţiei C_5) la hidrogenare, pentru saturarea completă a olefinelor C_5, care apoi se pot trimite în alimentarea cuptoarelor de piroliză.

Recircularea fracţiei C_5 la piroliză, conduce însă la randamente slabe în etenă, ţinând seama de faptul că randamentul scade în ordinea: n-parafine > izo-parafine > naftene > olefine > diolefine > aromatice. Cu toate acestea este preferabilă hidrogenarea fracţiei C_5, în vederea economisirii unei parţi din materia prima pentru piroliză.

În anumite condiţii poate devenii avantajos tratarea fracţiei C_5 pentru obţinerea ciclopentanului, care ar putea reprezenta o treime din totalul fracţiei C_5.

Ciclopentanul are o piaţă relativ in creştere datorita utilizării sale in fabricarea spumelor poliuretanice rigide. Ciclopentanul poate fi separat, prin distilare, de hidrocarburile cu puncte de fierbere mai scăzute: izopentan şi pentan. Urmele de benzen prezente in ciclopentan, se îndepartează prin hidrogenare la ciclohexan.

În figura 2.5.17 se prezintă schema flux convenţională pentru hidrogenarea totală a olefinelor C_5.

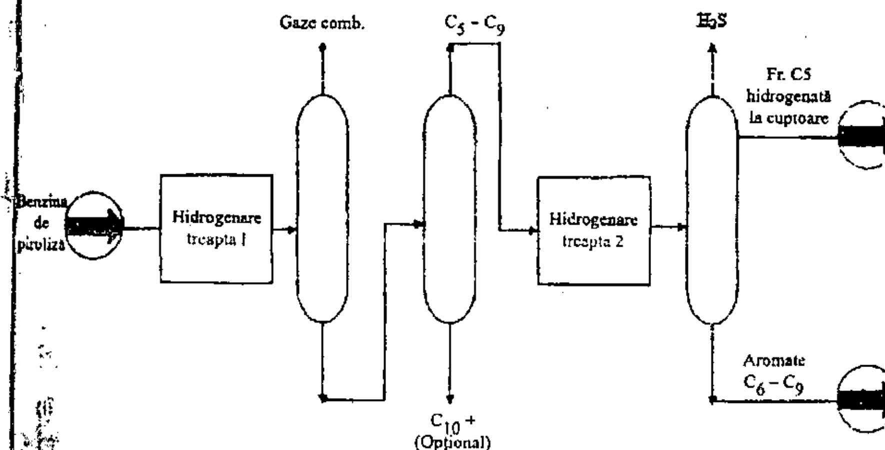


Fig. 2.5.17. Saturarea completa a olefinelor C_5.

Există şi o variantă îmbunătăţită care conduce la obţinerea a cca. 75% hidrocarburi saturate care poate fi reciclată la cuptoare (fig. 2.5.18).

Varianta îmbunătăţită a primei trepte de hidrogenare este similară cu treapta convencţională, diferenţa majora constând în utilizarea unui catalizator LD365, cu care se obţine o viteză mai mare de hidrogenare a diolefinelor şi stirenului.

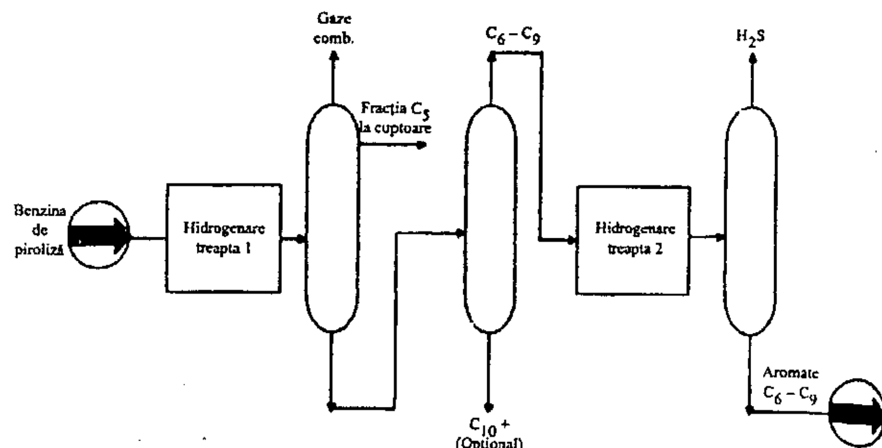


Fig. 2.5.18. Varianta îmbunătățită pentru producerea a 75% hidrocarburi saturate.

Compoziția fracției C_5, după hidrogenare, este următoarea:

Compoziție	%
Izopentan	14,0
n-butene	22,0
Pentene	5,0
Pentan	25,0
Ciclopentan	34,0
TOTAL	100,0

2.5.2.3. Condiții de calitate

Pentru polimerizarea stereospecifică, puritatea monomerului este o condiție fundamentală, polimerizarea stereospecifică fiind sensibilă la prezența unor impurități.

Caracteristicile izoprenului pentru polimerizare stereospecifică în vederea fabricării poliizoprenului sunt date în tabelul 2.5.16.

Tabelul 2.5.16

Condițiile de puritate ale izoprenului pentru cauciucul poliizoprenic

Caracteristicile	Valoarea
Izopren	min. 99% gr.
Dimer izopren	max. 0,1% gr.
α-olefine	max. 1% g

Tabelul 2.5.16 (continuare)

β-olefine	max. 2,8 % gr.
Acetilene	50 ppm
Alene	50 ppm
Carbonil	10 ppm
Sulf	5 ppm
Piperilene	80 ppm
Ciclopentadienă	1 ppm
Peroxizi	5 ppm
Acetonitril	8 ppm.

Ținând seama de faptul că factorul principal îl constituie natura impurităților, s-au propus norme care se definesc astfel:

- Compuşi cu S, O, N, ppm max. — Sub 10
- Acetilene, ppm — Sub 50
- Olefine, % — 1 – 3
- Ciclopentadienă, ppm — sub 5
- Dimeri, ppm — sub 500

Din cauza dificultăților de aducere la această puritate în condiții economice, se caută căi de obținere a *cis*-1,4-poliizoprenului de la izopren mai puțin pur, prin controlul condițiilor de polimerizare (sistem catalitic, diluant, concentrații etc.)

În tabelul 2.5.17 se prezintă consumurile specifice privind fabricația izoprenului prin unele procedee.

În condițiile actuale precum şi în perspectiva pe termen mediu, o comparație a procedeelor de fabricare a izoprenului din punctul de vedere al energiei totale consumate pare a fi mai utilă în scopul alegerii uneia sau alteia dintre tehnologiile posibile.

Tabelul 2.5.17

Consumurile specifice de materii prime şi utilități în procedeele pentru obținerea izoprenului

Produsul	Consumul
a) *Procedeul din acetilenă şi acetonă*	
Acetonă, kg/t	970
Acetilenă, kg/t	430
Hidrogen, Nm^3/t	400
Amoniac, kg/t	5
Abur de 6 at, t/t	5
Energie electrică, kW/t	500
Apă, m^3/t	350
Metan, Nm^3/t	40

Tabelul 2.5.17 (continuare)

b) *Procedeul din izobutenă și formaldehidă*	
Formaldehidă, kg/kg	0,6
Izobutenă, kg/kg	1,0
Abur de 10 – 15 at, kg/kg	21,7
Energie electrică, kW/kg	0,4
Apă de răcire, m^3/kg	0,8
Combustibil, kg/kg	0,26
c) *Procedeul triolefin*	
Izobutenă, t/t	0,86
2-butenă, t/t	0,44
Energie electrică, kWh/t	315
Apă de răcire, m^3/t	300
Abur, t/t	6
Combustibil, kg/t	200
d) *Procedeul prin separare din benzina de piroliză*	
Fracție C_5, t/t	4,5 – 7 (funcție de concentrarea izoprenului)
Abur, t/t	30
Energie electrică, kWh/t	700
Apă de răcire, m^3/t	1500

În tabelul 2.5.18 se indică o comparație a consumurilor energetice totale pentru principalele procedee de fabricare a izoprenului, care au fost industrializate.

Tabelul 2.5.18

Consumuri energetice pentru fabricarea izoprenului

Denumirea procedeului	Consumul de energie MJ/kg izopren
Izobutenă-formaldehidă	51,2
Dimerizarea propenei	67,8
Izopentan-izopentene	104,4
Acetonă și acetilene	66,8
Separarea din benzina de piroliză:	
a) cu acetonitril	34,4
b) cu N-metilpirolidonă	27,3
c) cu dimetilformamidă	28,5

Din datele de mai sus rezultă că separarea izoprenului din benzina de piroliză este de departe cel mai puțin energofag procedeu.

Bibliografie

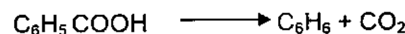
[1] I. Velea și Gh. Ivănuș, *Monomeri de sinteză*, Vol. I, Editura Tehnică, 1990, București.
[2] X X X, Aromatics production complex, G.T.C. Technology, Houston, Texas, 2008.

[3] X X X, *Crude Assay*. Chemical Analysis of Iranian Crude Oil.
[4] Charles Marie de la Condamine, Wikipedia.org.
[5] Elastem, *Istoria cauciucului*, 2008.
[6] R.E. Kirk, D.F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 4, 1984, New York, Interscience Publishers.
[7] H. Peterson, J.Turner, Better Routes to Isoprene, 1985, Sun Oil Co., U.S.A.
[8] J. Hutto, Colab., *Isoprene from isobutane via triolefin process*, Phillips Symposium, martie 1971, Houston, Texas, U.S.A.
[9] M. Carrier și colab., Bull Soc. Chem. France, 1965.
[10] J. Herscovici, M. Duvalma, M. Meroiu, J. Obș.Him. 32 1962.
[11] C.D. Nenițescu, *Chimie organică*, Vol. 1, Ediția VIII, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973.
[12] V. Vântu, *Tehnologie Petrochimică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1964.
[13] Gh. Ivănuș, *Optimizarea produselor secundare din instalația de piroliză*, Divizia Petrochimică Argeș, S.C. Oltchim S.A., 2010.
[14] Gh. Ivănuș, *Studiu de eficientizare a producției de olefine la Divizia Petrochimică Argeș*. August, 2010.

2.6. HIDROCARBURI AROMATICE

Reprezentanţii cei mai importanţi ai acestei clase de hidrocarburi sunt cu siguranţă: benzenul, toluenul, o, m şi p xileni.

Benzenul a fost descoperit de Faraday în 1825, într-un lichid ce se depunea din gazul de luminat, la comprimare. Ulterior s-a constatat că benzenul se formează prin decarboxilarea acidului benzoic, prin distilare uscată cu calce sodată. Acidul benzoic se obţine dintr-o răşină extrasă din arborele „Styrax benzoin" sau smirnă (Mitscherlich, 1834).

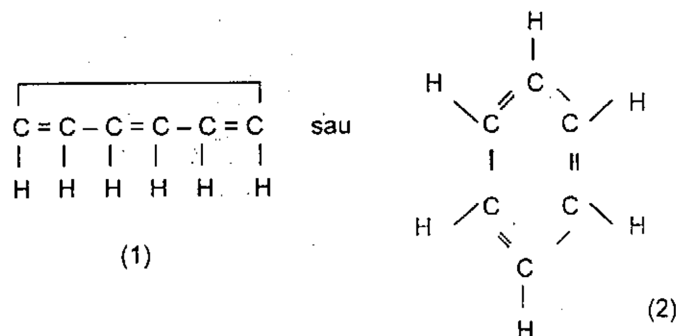


$$C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_6 + CO_2$$

Acid benzoic Benzen Dioxid de carbon

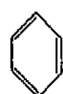
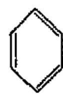
A.W. Hofmann, în 1845, a descoperit benzenul în gudroanele cărbunilor fosili, după care a devenit un produs uşor accesibil [1].

Prima formulă de structură a benzenului a fost propusă în 1865 de Friedrich August Kekulé Von Stradonitz (August Kekulé 1829–1896), chimist de origine germană, fondatorul teoriei structurii chimice:



Din cele opt valenţe rămase, şase au fost atribuite celor şase atomi de hidrogen, iar două unite între ele (1), conduc la formula ciclică consacrată (2).

Pentru benzen sunt posibile cinci structuri limită; două după modelul Kekule şi trei după modelul Dewar:

Structuri Kekule

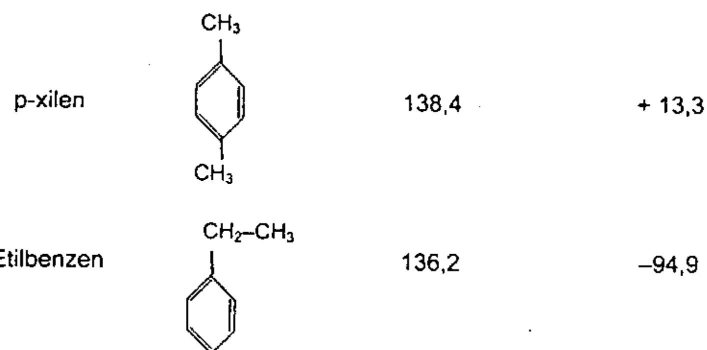
Structuri Dewar

Cele două structuri Kekule sunt identice formulelor clasice, iar cele trei structuri Dewar (1867) au „legături inefective", adică cu electroni impari cu spin opus [1].

Profesorul C. D. Neniţescu [1] arată că starea electronică a moleculei reale este mai săracă în energie şi deci mai stabilă decât starea electronică a structurilor limită. Diferenţa dintre energia uneia din structurile limită şi energia moleculei reale se numeşte „energia de rezonanţă", care reprezintă o măsură a stabilităţii mai mari a moleculei reale, în raport cu molecula ipotetică.

Cele şase grupe – CH = din benzen fiind echivalente prin introducerea unui radical în nucleul benzenic, de exemplu a grupei metil, rezultă un singur derivat monosubstituit, metil benzenul sau toluenul iar prin introducerea a două grupe metil iau naştere trei izomeri în poziţiile 1.2, 1.3 şi 1.4.

	Structură	Punct de fierbere [°C]	Punct de congelare [°C]
Benzen		80,1	+5,5
Toluen	CH_3	110,8	–95
O-xilen	CH_3, CH_3	144,4	–25,2
m-xilen	CH_3, CH_3	139,1	–46,8



Atunci când, de inelul benzenic sunt legați trei substituenți identici, rezultă trei izomeri, cum este cazul celor trei trimetil benzeni: hemimeliten, pseudocumen și mezitilen.

2.6.1. PRODUCȚIE ȘI UTILIZĂRI

Rafinăriile de petrol și unitățile petrochimice moderne dispun de instalații complexe pentru obținerea hidrocarburilor aromatice din benzina de reformare catalitică și din benzina de piroliză.

Benzenul, toluenul, xileni (BTX) și etilbenzenul se obțin în principal din reformarea catalitică a benzinei grele. Produsul reformat este bogat în hidrocarburi aromatice C_6, C_7 și C_8, care pot fi separate prin procedee de distilare extractivă.

▪ **Benzenul** stă la baza obținerii mai multor produse petrochimice intermediare, cum sunt prezentate pe schema de pe pagina următoare [6]. În 2001, consumul mondial de benzen a fost de 30 milioane de tone și se așteaptă să depășească 45 milioane de tone după 2012 [7].

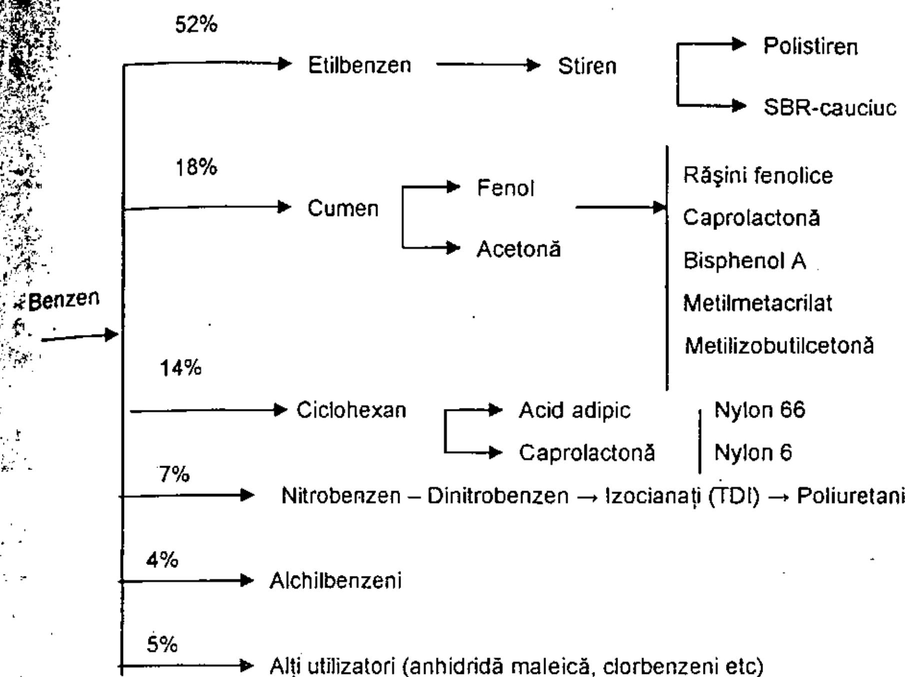
Peste 60% din producția de benzen se folosește pentru fabricarea cauciucului SBR, polistirenului, fenolului și acetonei.

Principalele companii producătoare de benzen din Europa de Vest sunt prezentate în tabelul 2.6.1.

Principalele țări producătoare de benzen sunt: Olanda cu 2.365.000 t/an, Germania cu 2.545.000 t/an, Anglia cu 1.170.000 t/an, Franța cu 990.000 t/an, Italia cu 760.000 t/an, Spania cu 540.000 t/an, Portugalia cu 80.000 t/an și Belgia cu 480.000 t/an.

▪ **Toluenul** este utilizat în cantități mari pentru ridicarea cifrei octanice a benzinelor auto, fiind lăsat în compoziția produselor de rafinărie corespunzătoare.

Principalele companii producătoare de toluen din Europa de Vest sunt prezentate în tabelul 2.6.2.



Tabelul 2.6.1

Companii producătoare de benzen din Europa de Vest

Compania	Locația	mii t/an
Aral	Gelsenkirchen, Germania	200
Atofina	Carling, Franța Feyzin, Franța Gonfreville, Franța	320 110 200
BASF	Antwerp, Belgia Mannheim, Germania	250 320
Borealis	Porvoo, Finlanda	130
BP	Grangemouth, UK Köln, Germania	295 240
Cepsa	Algeciras, Spania Huelva, Spania	245 170
ConocoPhillips	Immingham, UK	200
Dow Chemical	Böhlen, Germania Terneuzen, Olanda	320 915
EniChem	Porto Torres, Italia	160
Erdol-Raffinerie-Emsland	Lingen, Germania	75
ExxonMobil	Botlek, Olanda	600

Tabelul 2.6.1 (continuare)

FinaAntwerp Olefins	Antwerp, Belgia	170
Gexaro	Lavéra, Franta	200
Huntsman Petrochemicals	Wilton, UK	435
OMV	Burghausen, Germania	160
PCK	Schwedt, Germania	70
Petrogal	Oporto, Portugalia	80
Polimeri Europa	Porto Marghera, Italia Priolo, Italia Sarroch, Italia	110 440 50
Repsol YPF	Puertollano, Spania	125
Ruhr Oel	Gelsenkirchen, Germania	370
Sabic EuroPetrochemicals	Geleen, Olanda	350
Shell	Godorf, Germania Moerdijk, Olanda Stanlow, UK	510 500 240
Shell & DEA Oil	Heide, Germania Wesseling, Germania	120 160
TotalFinaElf	Antwerp, Belgia Gonfreville, Franța	250 160
VFT Belgium	Zelzate, Belgia	60

Tabelul 2.6.2

Companii producătoare de toluen

Compania	Locația	Mii t/an
Europa de Vest		
Agip	Priolo, Italia	100
Aral	Gelsenkirchen, Germania	30
Atofina	Feyzin, Franța Gonfreville, Franța	50 40
BASF	Mannheim, Germania	130
BP	Cologne, Germania	100
Cepsa	Algeciras, Spania	200
EniChem	Porto Torres, Italia	60
ExxonMobil	Botlek, Olanda	245
FinaAntwerpOlefins	Antwerp, Belgia	100
Huntsman	Wilton, UK	340
PCK	Schwedt, Germania	52
Petkim	Aliaga, Turcia	15
Petrogal	Oporto, Portugalia	140
Polimeri Europa	Porto Marghera, Italia	50
Shell	Godorf, Germania Stanlow, UK	140 80
Shell & DEA Oil	Heide, Germania Wesseling, Germania	125 100
VORP	Lingen, Germania	60

Tabelul 2.6.2 (continuare)

Europa de Est		
Arpechim	Pitești, Romania	60
Borzești Petrochemical	Borzești, Romania	50
INA	Rijeka, Croația Sisak, Croația	70 90
Lukoil Neftochim	Burgas, Bulgaria	50
MOL	Szazhalombatta, Ungaria	110
Pavlodar Oil	Pavlodar, Kazakhstan	200
PC Blachownia	Kedzierzyn, Polonia	40
Petrobrazi	Ploiești, Romania	200
Petromidia	Constanța, Romania	50
PKN Orlen	Plock, Polonia	90
Poli-Chem	Blachownia, Polonia	40
Slovnaft	Bratislava, Slovacia	80
Belarus	Două unități	400
Russia	Șapte Unități	400
Ukraine	Cinci Unități	280

Principalele utilizări de natură chimică a toluenului le reprezintă fabricarea benzenului prin hidrodezalechilare, xileni prin disproporționare, toluen diizocianat (TDI) și solvenți.

Producția și consumul de toluen al Europei este echilibrată, cu un ușor import din SUA și Canada în perioadele de criză.

▪ **Amestec de xileni.** Majoritatea unităților de producție a hidrocarburilor aromatice sunt proiectate pentru maximizarea producției de benzen, paraxilen și uneori ortoxilen [6].

În 2003 producția mondială de amestec de xileni a fost de 24 milioane de tone, fiind repartizată pe principalii consumatori, astfel: 83% pentru fibre chimice și polietilentereftalat, 12% plastifianți și rășini alchidice și 5% pentru solvenți.

Principalele companii din Europa, producătoare de ortoxilen și paraxilen sunt prezentate în continuare [7; 8], în tabelele 2.6.3 și 2.6.4.

România produce în prezent numai amestec de xileni deși a avut o producție însemnată de paraxilen înainte de 1989.

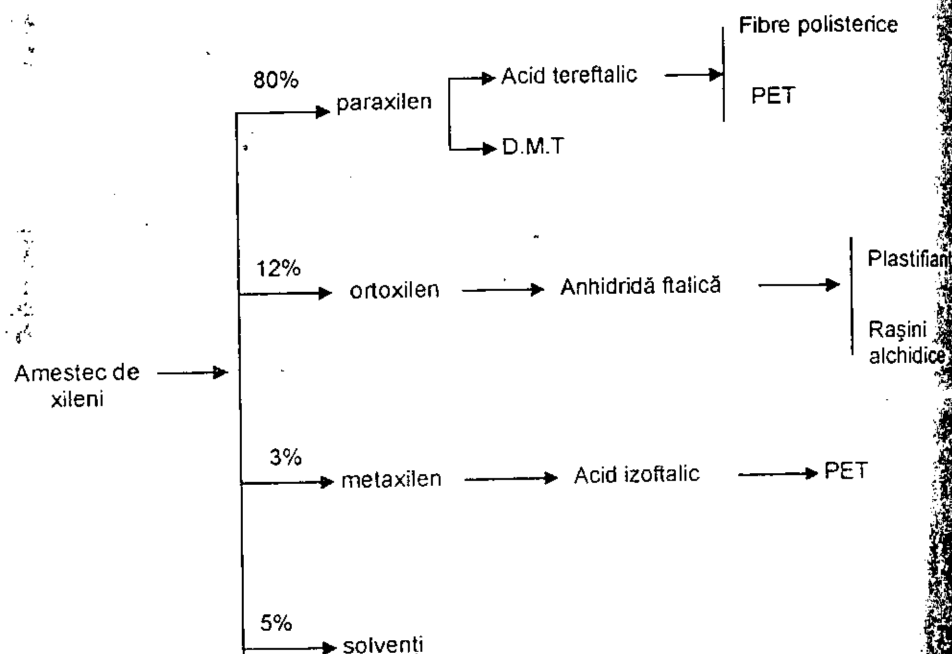
Tabelul 2.6.3

Paraxilen

Compania	Locația	Mii t/an
Atofina	Gonfreville, Franta	135
BP	Geel, Belgia	420
Cepsa	Algeciras, Spania	100
ExxonMobil	Botlek, Olanda	500
Huntsman Petrochemicals	Wilton, UK	345

Tabelul 2.6.3 (continuare)

INA	Sisak, Croația	73
Kirishinefteorgsintez	Kirishi, Rusia	80
Lukoil Neftochim	Burgas, Bulgaria	15
Omsk Refinery	Omsk, Rusia	205
PCK	Schwedt, Germania	60
Petkim	Aliaga, Turcia	120
Petrogal	Oporto, Portugalia	125
PKN	Plock, Polonia	48
Polimeri Europa	Priolo, Italia Sarroch, Italia	190 100
Ruhr Oel	Gelsenkirchen, Germania	130
Shell & DEA Oil	Wesseling, Germania	130
Slovnaft	Bratislava, Slovacia	50
Ufaneftekhim	Ufa, Rusia	180



Tabelul 2.6.4

Ortoxilen

Compania	Locația	Mii t/an
Atofina	Gonfreville, Frata	110
Cepsa	Algeciras, Spania	38

Tabelul 2.6.4 (coninuare)

ExxonMobil	Botlek, Olanda	130
INA	Rijeka, Croația	18
Kirishinefteorgsintez	Kirishi, Rusia	60
Lukoil Neftekhim	Burgas, Bulgaria	20
MOL	Szazhalombatta, Ungaria	50
PCK	Schwedt, Germania	38
Petkim	Aliaga, Turcia	65
Petrogal	Oporto, Portugalia	50
PKN	Plock, Polonia	10
Polimeri Europa	Priolo, Italia Sarroch, Italia	70 90
PO Omsknefteorsintez	Omsk, Rusia	165
Ruhr Oel	Gelsenkirchen, Germania	65
Shell & DEA Oil	Heide, Germania Wesseling, Germania	15 60
Slovnaft	Bratislava, Slovacia	14
Ufaneftekhim	Ufa, Rusia	200

2.6.2. RAFINĂRII PETROCHIMICE

În Europa anului 2010 fiecare a patra tonă de benzină produsă nu-și găsește desfacere în piața de carburanți [9], ceea ce duce la necesitatea reconfigurării profilului de producție al rafinăriilor standard existente.

Profilul standard al unei rafinării de petrol constă în obținerea a: 41% benzină, 33% motorină, 9% materii prime petrochimice, 10% păcură și 7% gaze de rafinărie.

Aparent, o rafinărie care nu produce benzină pare destul de ciudată, dar creșterea cererii de hidrocarburi aromatice și de motorină, datorată motorizării Diesel preferențiale, conduce la această strategie de dezvoltare.

Reprofilarea unei rafinării standard în vederea obținerii de hidrocarburi aromatice și motorină diesel se prezintă în fig. 2.6.1 [9].

Punctul de plecare al unei rafinării petrochimice îl constituie transformarea FCC – cracarea catalitică standard în DCC – cracare catalitică adâncă sau așa cum se mai denumește „Petro–F.C.C".

Configurarea cea mai complexă a schemei de operare cuprinde următoarele componente pentru obținerea benzenului de înaltă puritate și a paraxilenului, potrivit tehnologiilor oferite de Compania G.T.C, din USA, Houston [9]:

- Prefracționarea benzinei obținută din Instalația DCC în scopul separării hidrocarburilor C_6-C_8.
- Hidrotratarea benzinei de piroliză – treapta I-a.
- Separarea hidrocarburilor aromatice de componenții cu sulf din fracția C_6-C_8.

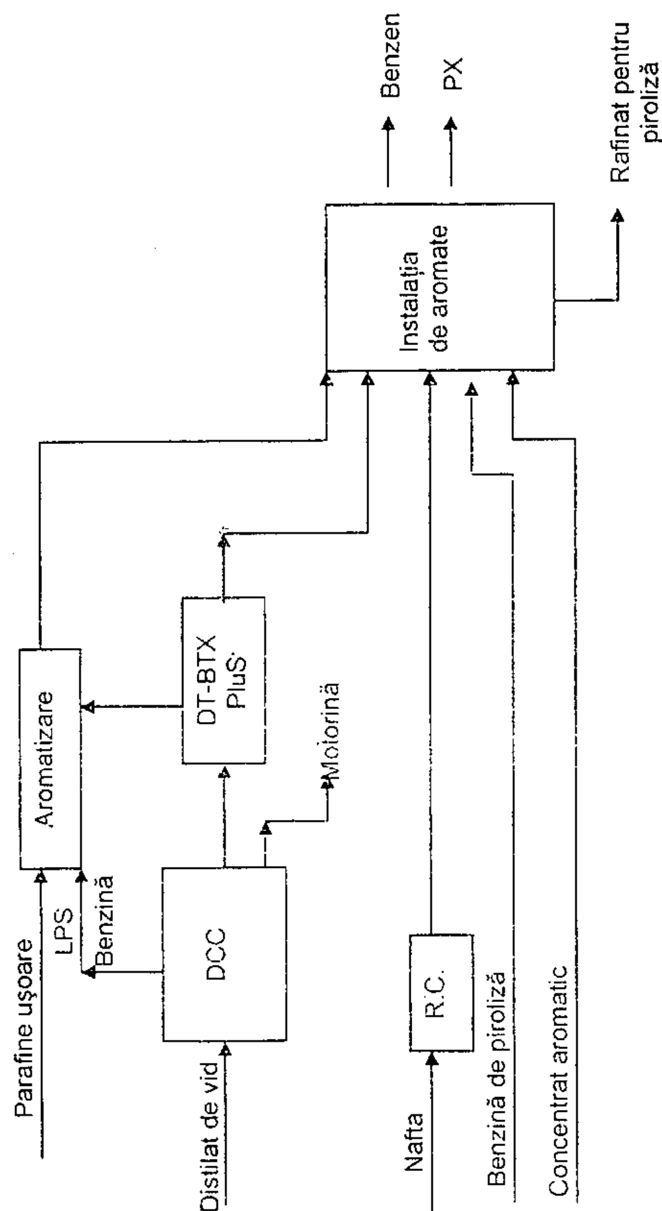


Fig. 2.6.1. Schema de flux pentru obţinerea hidrocarburilor aromatice.

- Hidrodesulfurarea benzinei de piroliză pentru saturarea hidrocarburilor olefinice şi îndepărtarea compuşilor cu sulf.
- Aromatizarea fracţiei C_4/C_5 şi a rafinatului de la DCC, în vederea transformării acestora în hidrocarburi aromatice.
- Fracţionarea reformatului în vederea separării hidrocarburilor C_6-C_7 şi hidrotratarea alimentării cu nafta.
- Extracţia hidrocarburilor aromatice prin procedeul de extracţie selectivă cu solvenţi, din amestecul de hidrocarburi C_6-C_7.
- Postfracţionarea pentru separarea benzenului şi toluenului de înaltă puritate.
- Fracţionarea amestecului de xileni pentru separarea fracţiei C_8 (care alimentează cristalizarea p-xilenului) de fracţia C_9/C_{10} (care se trimite la transalchilare).
- Cristalizarea sau absorbţia p-xilenului pentru obţinerea unui produs de înaltă puritate.
- Izomerizarea amestecului de xileni şi maximizarea producţiei de p-xilen.
- Transalchilarea, pentru conversia toluenului şi a fracţiei de aromate C_9/C_{10} în xileni şi maximizarea producţiei de xileni.

Dintr-o rafinărie care prelucrează cca. 3 milioane tone pe an petrol şi ar mai primi din exterior cca. 92.000 t/an benzină de piroliză şi 70.000 t/an fracţie bogată în benzen (cca. 40%) se pot obţine cca. 243.000 t/an benzen şi 446 000 t/an paraxilen de înaltă puritate, pe lângă motorina diesel şi alte fracţiuni de petrol, dar fără benzină auto.

În tabelul 2.6.5 se prezintă bilanţul de materiale pentru DCC şi complexul de hidrocarburi aromatice.

Tabelul 2.6.5

Bilanţ de materiale

Fracţiuni de alimentare		Produse Finite	
Denumire	**t/an**	**Denumire**	**t/an**
Nafta de la DCC	357.000	Benzen	243.000
Benzină de piroliză	92.000	p xilen	446.000
Fr. C_4/C_5	227.000	Rafinat	240.000
Benzină reformată	483.000	Benzină piroliză C_{11}-	38.000
Fr. bogată în benzen	70.000	H_2 purjă+gaze rezid.de la H.D.S	3.000
H_2 pentru hidrotratare	1.800	Fr. C_3-C_4 de la aromatizare	11.000
H_2 pentru hidrodesulfurare	1.200	Gaze uscate de la aromatizare	168.000
Hidrogen pentru transalchilare	11.400	Gaze reziduale de la aromatizare	19.000
Hidrogen pentru izomerizare	600	Gaze reziduale de la transalchilare	42.000

Tabelul 2.6.5 (continuare)

		Gaze reziduale de la izomerizare	34.000
TOTAL	1 244.000		1.244.000

Rafinatul obținut poate fi trimis ca materie primă pentru piroliza hidrocarburilor iar benzina de piroliză, bogată în hidrocarburi aromatice poate fi utilizată ca materie primă pentru extracția complexul de aromate.

Reconfigurarea unor rafinării pentru obținerea de hidrocarburi aromatice este susținută de faptul că rata de creștere a poliesterilor a crescut cu 7% pe an în ultimii 10 ani și se preconizează că va crește cu 5–6% pe an în următorii 10 ani. Derivații poliesterici pleacă de la paraxilen, care altfel se irosește în benzinele auto, pentru care însă normele internaționale prevăd reducerea conținutului de hidrocarburi aromatice [9].

Introducerea cracării catalitice avansate (DCC) în profilul rafinăriilor reprezintă o bună alegere pentru generarea de olefine care apoi supuse procesului de aromatizare conduce la obținerea de hidrocarburi aromatice, cu valoare de piață ridicată.

Cracarea catalitică standard pierde teren în Europa deoarece acest tip de instalație este utilizat mai cu seamă pentru obținerea de benzine a cărei piață este în scădere, iar trimiterea benzinei de cracare catalitică la unitățile de reformare catalitică nu se justifică deoarece procesele de reformare clasice nu pot reconfigura moleculele de hidrocarburi, așa cum o face procesul de aromatizare.

2.6.3. PROCESE TEHNOLOGICE INDUSTRIALE

2.6.3.1. Procedeul G.T.C. Technology

- **Prefracționarea benzinei DCC**

Operațiunea principală constă în separarea componenților C_{9+} de fracțiunea C_6-C_8 care conține componenții aromatici BTX, în vederea procesării ulterioare.

- **G.T. – BTX Plus**

Unitatea este destinată separării hidrocarburilor aromatice și compușilor cu sulf din fracția C_6-C_8 de rafinatul nearomatic cu un conținut foarte scăzut de compuși cu sulf.

Hidrocarburile aromatice și compușii cu sulf se reconcentrează în extractul aromatic, care se transmite la hidrotratare pentru îndepărtarea sulfului.

Efluentul nearomatic, bogat în olefine și fără sulf se transmite în unitatea de aromatizare împreună cu fracția proaspătă C_4-C_5.

În mod tradițional tehnologiile de recuperare a hidrocarburilor aromatice folosesc procedeul de extracție lichid-lichid cu diferiți solvenți selectivi [10].

În ultimii ani procedeele moderne utilizează distilarea extractivă, care folosește amestecuri de solvenți cu înaltă selectivitate.

Procedeele de distilare extractivă (ED) folosesc solvenți selectivi care conduc la creșterea volatilității relative a componenților nearomatici față de componenții aromatici, ceea ce permite separarea componenților nearomatici la vârful coloanei în timp ce, componenții aromatici se separă la baza coloanei.

Criteriul de bază pentru alegerea unui solvent pentru extracția hidrocarburilor aromatice se referă la capacitatea acestuia de a absorbi aromatele (solubilitatea) și diferențierea între absorbția aromatelor și nearomatelor adică selectivitatea acestuia.

Un studiu efectuat asupra mai multor solvenți polari folosiți pentru extracția hidrocarburilor aromatice a scos în evidență următoarele similitudini calitative [11]:

- La același număr de atomi de carbon, solubilitatea descrește în ordinea: aromatice > naftene > olefine > parafine.
- În aceeași serie omoloagă de hidrocarburi, solubilitatea scade pe măsură ce crește greutatea moleculară.
- Selectivitatea solventului scade pe măsură ce încărcarea acestuia crește.

În tabelul 2.6.6 se prezintă o comparație a volatilității relative (α) la separarea nC_7 de benzen, cu diferite tipuri de solvenți selectivi.

Tabelul 2.6.6

Comparația diferitelor solvenți selectivi pentru recuperarea aromatelor

Solvent	Volatilitatea relativă α nC_7/benzen
Techtiv – 100 (GT – BTX)	2,44
Sulfolan	2,00
N-metil pirolidonă	1,95
N-formil morfolină	1,85
Amestec glicoli	1,35
Fără solvent	0,57

Cu cât mai mare este valoarea lui α cu atât separarea este mai ușoară și necesită un număr mai mic de talere și o rație de reflux mai mică.

Sistemul Techtiv – 100, utilizat de firma GTC, reprezintă un amestec care conține: un solvent, un co-solvent, apă și agenți de stabilizare. Amestecul utilizat are punct de fierbere ridicat, este polar, nu conține compuși cu azot, are toxicitate redusă, nu este corosiv față de oțelul carbon, este termostabil și nu este reactiv cu componenții chimici din fluxul de alimentare [10].

Schema de flux a procedeului de extracţie aromate cu ajutorul procedeului GT – BTX se prezintă în figura 2.6.2 şi conţine două coloane, dintre care prima coloană serveşte pentru extracţia aromatelor şi cea de a doua pentru recuperarea solventului.

Coloana de distilare extractivă lucrează sub un uşor vacuum, dar se foloseşte şi abur de stripare injectat la baza coloanei pentru a uşura separarea şi a reduce temperatura în baza coloanei, în vederea protejării solventului.

Solventul sărac se introduce în partea superioară a coloanei de distilare extractivă 2, iar la vârful aceleiaşi coloane se separă rafinatul care nu conţine hidrocarburi aromatice. La baza coloanei 2 se separă solventul bogat în hidrocarburi aromatice, care se trimite mai departe în alimentarea coloanei 6 de recuperare a solventului.

La vârful coloanei 6 se separă extractul aromatic, iar la baza acesteia se obţine solventul sărac, care apoi se recirculă la coloana de extracţie 2.

Fluxul de rafinat îşi conservă cifra octanică datorită faptului că operaţia de distilare extractivă nu afectează conţinutul de hidrocarburi olefinice.

- **Hidrotratarea benzinei de piroliză – treapta I**

Benzina de piroliză este supusă mai întâi operaţiei de hidrotratare pentru îndepărtarea diolefinelor şi stirenului, după ce în prealabil acesta a fost supusă unei prefracţionări pentru îndepărtarea componenţilor grei care pot să blocheze catalizatorul de hidrotratare şi astfel să-i reducă perioada de activitate. Fracţia C_{11+} se separă la baza coloanei, în timp ce fracţia C_{10-} se distilă la vârful coloanei, coloana de separare lucrând sub un vid moderat şi la o temperatură scăzută, la baza acesteia.

Fracţia C_{10-} separată la vârful coloanei se amestecă cu hidrogen şi reciclul de lichid, după care se introduce, în treapta I-a de hidrotratare a diolefinelor, unde are loc saturarea hidrocarburilor diolefinice şi a stirenului.

- **Hidrodesulfurarea**

Benzina de piroliză provenită din treapta I-a de hidrotratare, care conţine hidrocarburi aromatice, olefine şi ceva compuşi cu sulf se amestecă cu extractul aromatic provenit din benzina de la cracarea catalitică adâncă (DCC) şi cu fracţiunea C_{9+}, provenită din coloana de prefracţionare. Fluxul combinat se trimite la hidrodesulfurare în scopul saturării monoolefinelor şi îndepărtarii compuşilor de sulf, după care lichidul hidrotratat se trimite în coloana de stabilizare.

La vârful coloanei de stabilizare se separă o fracţiune uşoară care se poate valorifica, iar produsul de fund reprezintă fracţiunea aromatică, liberă de olefine şi compuşi cu sulf, fracţie ce se supune apoi procesului de separare a componenţilor.

- **Aromatizarea**

Alimentarea unităţii de aromatizare este constituită din fracţia C_4/C_5 de la DCC, combinată cu rafinatul DCC de la unitatea GT – BTX Plus, total vaporizată şi încălzită până la temperatura de reacţie 530–550 °C într-un

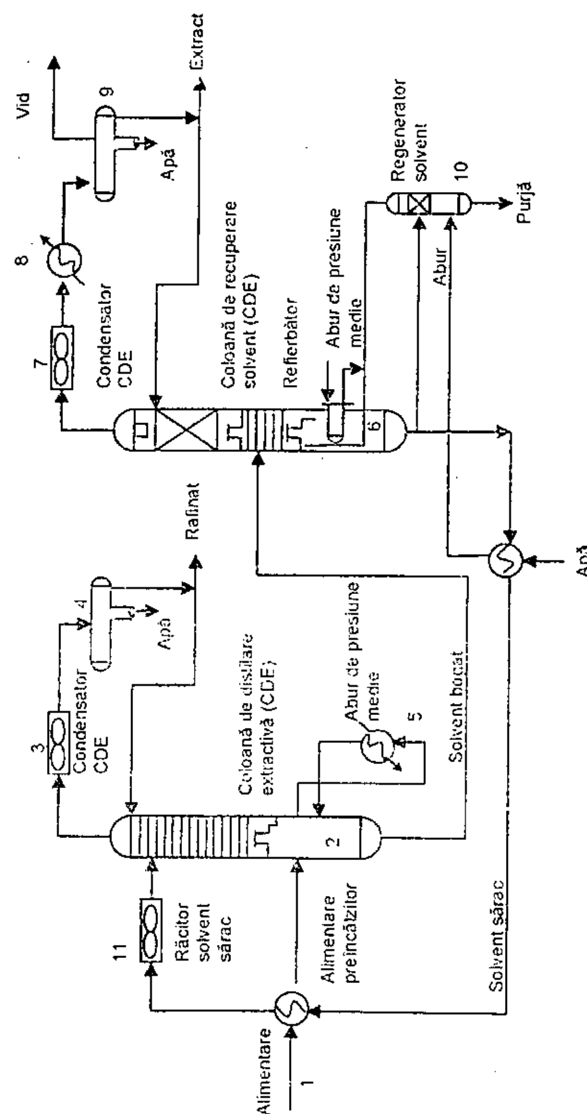


Fig. 2.6.2. Schema de flux a procedeului GT – BTx.

cuptor tubular, după care se introduce la vârful reactorului de aromatizare treapta I-a, în care hidrocarburile C_4-C_8 sunt transformate în aromate.

Catalizatorii de aromatizare utilizaţi industrial pot fi de două feluri, în funcţie de compoziţia materiei prime supuse aromatizării.

Primul tip, catalizatori zeolitici ZSM – 5, modificaţi cu oxizi metalici şi pretrataţi pentru obţinerea acidităţii necesare, iar cel de al doilea este tipul Zn/MFI (mordenitic).

Ambii catalizatori prezintă selectivitate ridicată la temperaturi cuprinse între 500–550 °C şi presiunea atmosferică obţinându-se benzen, toluen, xileni şi produse secundare LPG şi hidrocarburi aromatice C_{9+} (tabelul 2.6.7).

Tabelul 2.6.7

Parametrii de lucru pentru catalizatorii de aromatizare

	Tip 1	Tip 2
Catalizator	ZSM - 5	Zn/MFI
Tip de reactor	Strat fix	Strat fix
Temperatura	500 – 550 °C	530 – 550 °C
Presiunea	0,3 – 0,5 MPa	0,3 – 0,5 MPa
Viteza volumară	0,5 – 1 h^{-1}	2 – 4 h^{-1}
Materii prime	C_4 şi C_5	C_4 şi C_5
Produse principale	BTX	BTX
Randament	59 – 67 %	55 – 65 %
Regenerare catalizator	Ciclic	Ciclic
Durata între regenerări	≥ 20 zile	15 zile

Catalizatorul utilizat în procesele de aromatizare LAC – 1A prezintă următoarele caracteristici:

Capacitatea porilor 690 kg/m^3
Dimensiunea porilor 0,21 ml/g
Suprafaţa specifică 296 m^2/g

În mod normal se montează patru reactoare de aromatizare dintre care două se află în reacţie, iar celelalte două în regenerarea catalizatorului.

Gazele de reacţie care părăsesc reactorul sunt răcite şi separate într-o fracţie gazoasă şi una lichidă, care apoi se procesează în secţia de postfracţionare.

Gazul bogat este procesat pentru separarea hidrocarburilor aromatice de cele uşoare, într-un sistem de coloane absorbţie – desorbţie. Solventul bogat obţinut la baza coloanei de absorbţie se combină cu lichidul principal provenit de la separatorul reactorului de aromatizare şi se trimite la coloana de desorbţie pentru separarea hidrogenului şi a hidrocarburilor uşoare de produsul aromatic.

Pentru regenerarea catalizatorului se foloseşte un amestec de azot recirculat şi aer proaspăt pentru arderea cocsului depus pe catalizator.

O comparaţie între procedeul de aromatizare G.T.A. (G.T.C. Technology) şi procedeul Alpha (Asahi Chemical) se prezintă astfel [19] (tabelul 2.6.8):

Tabelul 2.6.8

Condiţiile de reacţie:

	GTA	Alpha
Temperatura °C	480 – 550	500 – 550
Presiune MPa	0,1 – 0,5	0,3 – 0,7
Catalizator	LAC – 1A	ZSM – 5
Viteza spaţială h^{-1}	0,25 – 0,35	2 – 4

Materii prime:

GTA	Alpha
• Benzină D.A.	• Rafinat C_4/C_5
• Benzină hidrogenată • Benzină reformată	• Fr. C_4/C_5 de piroliză, parţial hidrogenată
• Benzină cracată	• Fr. C_4 de la FCC şi cocsare
• Amestec C_4/C_5	• Benzină uşoară de la FCC şi cocsare
	• Benzină uşoară

Distribuţia produselor:

GTA %	Alpha %
Gaze 16,80	Gaze 48,30
LPG 28,20	Hidrocarburi aromatice 51,70
Hidrocarburi aromatice 50,00	

Randamente în hidrocarburi aromatice:

	GTA	Alpha
C_5 nearomatice	1,78	0,04
Benzen	10,58	8,39
Toluen	23,56	23,32
Etil benzen	0,47	1,10
Xileni	12,71	14,10
C_9 aromatice	5,90	3,16
C_{10} aromatice		1,59
Total	55,00	51,70

Din examinarea datelor prezentate anterior rezultă:

- condiţiile de reacţie ale celor două procedee sunt relativ asemănătoare, cu diferenţa că procedeul Alpha lucrează cu viteze spaţiale mai mari şi la presiune ceva mai ridicată;
- gama de materii prime acceptate de procedeul GTC este ceva mai largă decât aceea admisă de procedeul Alpha;

- randamentul în hidrocarburi aromatice este mai ridicat în cazul procedeului GTC.

▪ **Fracționarea reformatului (R.F)**

Reformatul proaspăt combinat cu fracția C_6-C_{10} de la hidrodesulfurare (HDS) şi cu efluentul de la reactorul de aromatizare sunt trimise în unitatea de fracționare a reformatului (RF) pentru separarea în diferite fracțiuni care vor fi apoi prelucrate pentru obținerea hidrocarburilor aromatice de înaltă puritate.

În prima coloană se separă fracția C_6 – C_7, la vârful acesteia, de fracția C_{8+}, care rămâne în bază. Vârful coloanei, fracția C_6 – C_7 va fi folosită pentru obținerea benzenului şi toluenului, care după condensare merge în secția GT – BTX pentru extracția hidrocarburilor aromatice.

Baza coloanei, fracția C_{8+}, va fi prelucrată în continuare pentru a fi pregătită ca alimentare pentru unitatea de obținere a p-xilenului prin cristalizare sau absorbție.

Unitatea de fracționare a xilenilor procesează trei fracțiuni diferite provenite de la separarea fracției C_8: baza coloanei de separare a reformatului, baza coloanei de deheptanizare din instalația de izomerizare şi baza coloanei de toluen de la extracția aromatelor.

▪ **Extracție aromate GT – BTX**

Fluxul de hidrocarburi C_6 – C_7 de la coloana de separare a reformatului se combină cu fracția proaspătă bogată în benzen, asigurată din exterior la limita bateriei şi cu fracția de benzen-toluen de la unitatea de izomerizare. Acestea se constituie în alimentarea unității de distilare extractivă a hidrocarburilor aromatice.

Fluxul de alimentare încălzit se introduce la mijlocul coloanei de distilare extractivă (EDC) în timp ce solventul proaspăt se introduce în apropierea vârfului coloanei.

Hidrocarburile nearomatice sunt separate la vârful coloanei, în timp ce solventul se concentrează în hidrocarburi aromatice, împreună cu care se separă la baza coloanei EDC.

Fundul coloanei EDC, compus din solvent şi hidrocarburi aromatice se trimite în coloana de recuperare solvent (SRC), care separă la vârf hidrocarburile aromatice şi la bază solventul de extracție.

Coloana de recuperare solvent lucrează sub un uşor vacuum pentru a reduce temperatura de fierbere a produselor în baza coloanei. În plus, se injectează vapori de abur în baza coloanei SRC pentru a facilita separarea produselor uşoare.

Extractul aromatic separat la vârful coloanei SRC împreună cu efluentul de la aromatizare şi cu cel de la transalchilare se trimite în unitatea de post fracționare, pentru recuperarea benzenului şi toluenului de înaltă puritate.

▪ **Post fracționarea**

Extractul aromatic se introduce în alimentarea coloanei de benzen împreună cu fundul coloanei de stabilizare de la unitatea de izomerizare. Urmele de apă conținute în extractul aromatic se separă la vârful coloanei de benzen, ca azeotrop apă-benzen, cu punct minim de fierbere.

Produsul de vârf al coloanei se condensează şi apoi se decantează în două straturi: stratul superior de hidrocarburi, format în principal din benzen şi stratul inferior de apă, care se elimină din sistem.

Produsul finit, benzenul de înaltă puritate se elimină din coloană ca fracție laterală, după care se depozitează.

Produsul de fund al coloanei de benzen, care conține toluen şi hidrocarburi aromatice grele se trimite în alimentarea coloanei de toluen, la vârful căreia se obține toluenul de înaltă puritate care merge la transalchilare, iar fracția C_{8+} de hidrocarburi aromatice se trimite în unitatea de separare a xilenilor.

▪ **Transalchilarea**

Toluenul şi hidrocarburile grele se trimit în unitatea de transalchilare pentru conversia în amestec de xileni, crescând astfel randamentul general în produse vandabile.

Reacțiile de transalchilare se petrec în fază de vapori, conducând la transformarea toluenului şi a aromatelor C_9/C_{10} în xileni.

▪ **Cristalizarea**

În procesul de cristalizare, amestecul de xileni este răcit până la temperatura de –75 °C, la care paraxilenul precipită sub formă de cristale solide, după care se separă prin centrifugare şi filtrare.

Amestecul de xileni obținut la vârful coloanei de separare a xilenilor se prelucrează în continuare prin cristalizare pentru obținerea unui p xilen de înaltă puritate. Concentrația xilenilor în alimentare reclamă două trepte de cristalizare, dintre care una „la rece", în care p-xilenul sub formă de cristale se recuperează cu un randament foarte ridicat din amestecul de xileni, urmată de cristalizarea „la cald" unde cristalele de p.xilen se obțin cu o înaltă puritate.

Treapta I de cristalizare foloseşte ca agent de răcire etena, pentru a atinge temperatura scăzută de cristalizare, treaptă din care se obține un filtrat cu o consistență de 45%, filtrat care se trimite în treapta I-a de centrifugare, care separă p-xilenului.

Cristalele de p-xilen, separate în treapta I-a de cristalizare şi care conțin ca impurități şi alți izomeri, se amestecă cu cristalele de p-xilen obținute în treapta „caldă" de cristalizare, după care amestecul se încălzeşte în vederea topirii impurităților care rămân în faza lichidă.

Cristalele de p-xilen în stare pură se vor separa în cea de a doua treaptă de centrifugare, după care cristalele obținute se topesc, se spală cu p-xilen pur şi apoi se trimite la limita bateriei, ca produs finit.

Lichidul filtrat care conține cantități ridicate de p-xilen se prelucrează în treapta de cristalizare caldă iar pentru recuperarea acestuia se utilizează răcirea cu propenă.

Stația de frig cu etenă și propenă fac parte integrantă din unitatea de cristalizare a p- xilenului.

- **Izomerizare xileni**

Unitatea de izomerizare este destinată conversiei xilenilor izomeri în p-xilen, în scopul creșterii randamentului final în produsul cu cea mai mare valoare de piață.

Procesul de izomerizare este catalitic și funcționează în sistem de recirculare în buclă, obținându-se conversia tuturor izomerilor în componentul valoros p-xileni.

Filtratul obținut de la cristalizarea p-xilenului se trimite la reactorul de izomerizare, care funcționează sub presiune și la temperatură ridicată, în prezența catalizatorilor specifici pentru izomerizare.

Efluentul lichid obținut din reactorul de izomerizare se stabilizează în două coloane, care operează în serie. Efluentul este trimis mai întâi în coloana de deheptanizare, în care fracția C_{7-}, care conține benzen și toluen, se separă de fracția C_{8+}.

Fracția C_{7-} este recirculată la unitatea de extracție pentru recuperarea benzenului și toluenului, în timp ce fracția C_{8+} se trimite la stabilizare pentru îndepărtarea hidrogenului și fracțiunilor ușoare. Produsul de fund al coloanei de stabilizare, care este fracția C_{8+} stabilizată, se trimite la coloana de fracționare xileni pentru recuperarea noilor xileni formați.

2.6.3.2. Procedeul U.O.P.

Complexul de separare a hidrocarburilor aromatice poate avea multiple configurații, în funcție de produsele finite cerute de piața de desfacere.

Cea mai simplă schemă de procesare constă în separarea benzenului, toluenului și amestecului de xileni, schemă care cuprinde următoarele unități tehnologice [6]:

- Hidrotratarea benzinei pentru îndepărtarea combinațiilor cu sulf și cu azot
- Reformarea catalitică pentru producerea de aromate din benzine
- Extracția aromatelor pentru obținerea benzenului, toluenului și a amestecului de xileni.

Schema de flux a unui complex aromatic cu profil simplificat se prezintă în figura 2.6.3 [9].

În schimb, un complex integrat de extracție a hidrocarburilor aromatice, conceput pentru obținerea unor randamente maxime de benzen și paraxilen, include o serie de unități suplimentare, astfel:

- CCR Platforming, pentru producerea de hidrocarburi aromatice din benzină, în regim de înaltă severitate

- Distilare extractivă, prin procedeul sulfolane – CAROM, pentru recuperarea benzenului și toluenului
- Parex, pentru recuperarea paraxilenului prin procedeul de absorbție continuă
- Izomar, izomerizarea xilenilor și conversia etilbenzenului
- Tatoray, pentru conversia toluenului și a hidrocarburilor aromatice grele în benzen și xilen

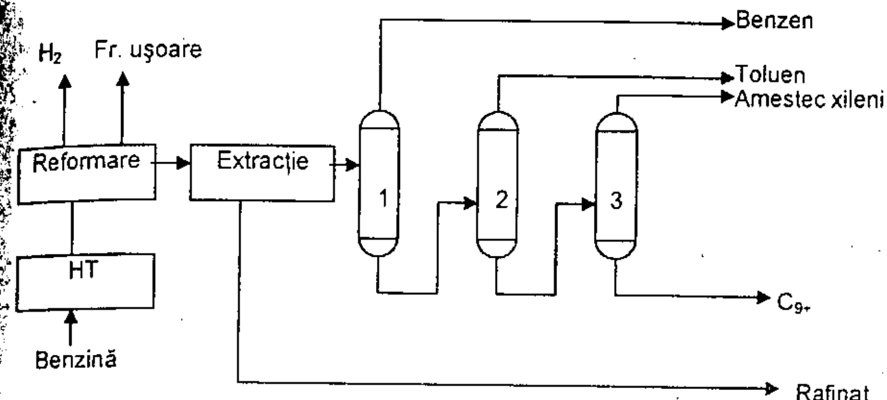


Fig. 2.6.3. Profil simplificat pentru separare hidrocarburi aromatice:
1 – Coloană benzen; 2 – Coloană toluen; 3 – Coloană xileni, HT – Hidrotratare benzină.

Schema de flux a unui astfel de complex aromatic integrat se prezintă în figura 2.6.4.

Procedeul Tatoray a fost adăugat pentru producerea suplimentară a xilenilor și benzenului prin disproporționarea toluenului și transalchilarea toluenului și a hidrocarburilor aromatice C_9. Introducerea procedeului Tatoray poate dubla randamentul de paraxilen, dintr-o anumită cantitate de materie primă. Cu alte cuvinte, procedeul Tatoray se introduce în schema de operare a complexului de hidrocarburi aromatice, atunci când se dorește paraxilenul, ca produs principal [9].

Dacă însă se dorește benzen, atunci se ajustează limitele de fierbere ale benzinei de alimentare pentru a include mai mulți precursori de benzen și toluen. În aceste cazuri, tehhnologii cum sunt: Px-Plus sau chiar hidrodezalchilarea termică (THDA), pot fi utilizate pentru maximizarea producției de benzen.

În cazul în care nu se cere ortoxilen, atunci coloana respectivă se scoate din schema tehnologică și toți izomerii C_8 sunt reciclați la unitatea Isomar, de unde se recuperează sub formă de paraxilen. În cazul în care se urmăresc ambele produse, raportul celor două produse, o-xilen/p-xilen, variază între 0,2 și 0,6.

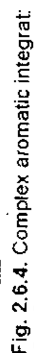


Fig. 2.6.4. Complex aromatic integrat: 1 – Coloana de reformat; 2 – Coloana de benzen; 3 – Coloana de toluen; 4 – Coloana de hidrocarburi C_{9+}; 5 – Coloana de separare xileni; 6 – Coloana de oxilen; 7 – Coloana de deheptanizare; HT – hidrotratarea benzinei.

Cererea de metaxilen este relativ scăzută, dar în creștere odată cu convertirea acestuia în acid izoftalic, care împreună cu acidul tereftalic, derivat din paraxilen, se folosesc pentru fabricarea polietilentereftalatului (PET) prin procese de polimerizare în stare solidă. Cererea de PET este în continuă creștere pentru îmbutelierea sucurilor și băuturilor.

Un complex aromatic poate fi configurat în mai multe moduri, în funcție de disponibilul de materii prime, de produsele cerute de piață și de disponibilul de capital pentru investiții.

Limitele între care poate fi configurat un complex aromatic variază între maximum benzen și maximum paraxilen, iar raportul xileni/benzen poate varia între 0,6 și 3,8.

Oricare dintre schemele de prelucrare menționate vor fi adoptate, principalele materii prime utilizate sunt: benzina de distilație primară, benzina de la hidrocracarea produselor petroliere grele, amestecul de xileni, benzina de piroliză, uleiul ușor de la cocserie, condensatul din extracția țițeiului și gazul lichefiat (LPG).

În cazul folosirii ca materie primă a unei benzine cu caracteristicile principale: greutate specifică 0,734, limite de fierbere 83–166 °C și raport P/N/A, în % val: 66/23/11, se obțin următoarele randamente de produse:

Bilanț general de materiale (t/an)

Materie primă:	Benzină	940.000
Produse obținute:	Benzen	164.000
	p-xilen	400.000
	Aromate C_{10+}	50.000
	Rafinat	140.000
	Hidrogen	82.000
	LPG	68.000
	Fracții ușoare	36.000

Consumurile de utilități necesare pentru un complex aromatic cu profilul de producție mai sus menționat, sunt următoarele:

Consumuri de utilități

Energie electrică	12.000 kW
Abur de înaltă presiune	63 t/h
Abur de medie presiune	76 t/h
Apă de răcire	1630 m^3/h
Combustibil	207x10^6 kcal/h

2.6.3.3. Procedeul Shell – Sulfolane

Acest procedeu își datorează numele solventului folosit: tetrahidrotiofen 1,1-dioxid, sau Sulfolan, descoperit ca solvent de Shell încă din anii 1960 și

pentru care UOP a fost ales unic agent licenţiat şi drept urmare toate dezvoltările ulterioare au fost efectuate de UOP.

De regulă, procedeul Sulfolane este încorporat în complexul aromatic cu scopul de separare a benzenului de înaltă puritate şi a toluenului, din benzinele reformate.

Într-o schemă modernă complet integrată de recuperare a hidrocarburilor aromatice, procedeul Sulfolane se intercalează după coloana de separare a benzinei reformate, de la care primeşte ca alimentare, produsul de vârf al acesteia şi anume fracţia C_6-C_7.

Extractul aromatic de la unitatea sulfolane este tratat cu argilă pentru îndepărtarea olefinelor, după care benzenul şi toluenul sunt recuperaţi prin fracţionare.

Rafinatul parafinic obţinut din unitatea de sulfolan se foloseşte drept component pentru benzinele comerciale sau se utilizează cu solvent alifatic.

Procedeul Sulfolane se poate folosi şi pentru reducerea conţinutului de benzen din amestecuri de fracţiuni care constituie benzina comercială, aşa cum rezultă din figura 2.6.5.

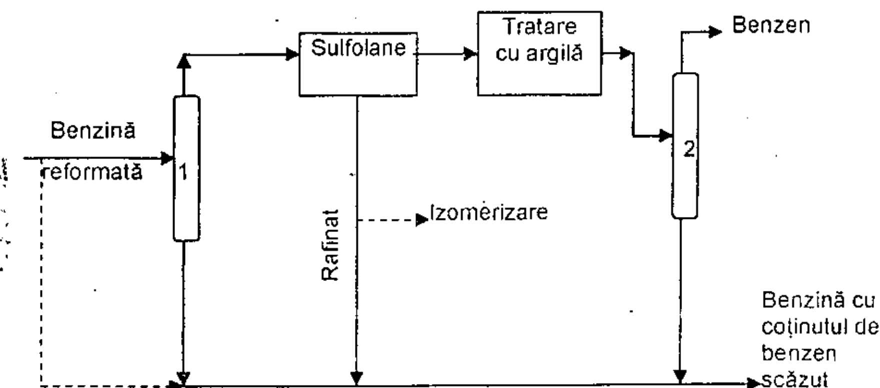


Fig. 2.6.5. Procedeul sulfolane utilizat pentru reducerea conţinutului de benzen din benzina comercială:
1 – coloană de separare reformat, 2 – coloană de separare benzen.

Solventul utilizat în procedeul sulfolan are trei particularităţi importante care îl diferenţiază oarecum faţă de alţi solvenţi şi anume:

- greutate specifică ridicată (1,26), ceea ce face ca volumul extractorului să fie minim;
- căldură specifică mică (0,4 cal/g. °C) ceea ce face să scadă sarcina termică a coloanei;
- punct de fierbere ridicat (287 °C), ceea ce face mai uşoară separarea solventului de extractul aromatic.

- **Procedeul UOP de hidrodezalchilare termică (THDA)**

Prin acest procedeu se convertesc alchilbenzenii şi alchilnaftalenii în inele aromatice corespunzătoare, benzen şi naftalină. Grupurile alchilice sunt detaşate de nucleele benzenice şi transformate în hidrocarburi uşoare, în principal, metan.

Avantajul principal al THDA, constă în faptul că se poate obţine benzen şi naftalină de înaltă puritate fără să mai fie nevoie de extracţie şi super fracţionare, chiar şi atunci când se prelucrează un amestec de hidrocarburi aromatice şi nearomatice.

Bilanţul de materiale, în cazul hidrodezalchilării termice a toluenului este prezentat în tabelul 2.6.9.

Tabelul 2.6.9

Bilanţul de materiale THDA

	Alimentare % gr.	Produse % gr.
Toluen	100	
Hidrogen	2,3	
Metan	–	17,7
Etan	–	0,6
Benzen	–	83,6
Compuşi grei	–	0,4
TOTAL	102,3	102,3

Economicitatea procedeului de hidrodezalchilare termică a toluenului depinde în mare măsură de preţul benzenului în comparaţie cu cel al toluenului şi devine viabilă atunci când preţul benzenului este mai mare cu 25%, faţă de cel al toluenului [13].

2.6.3.4. Procedeul British Petroleum – UOP Cyclar

British Petroleum a pus în funcţiune prima instalaţie demonstrativă, bazată pe procedeul Cyclar, în ianuarie 1990, în Scoţia, la rafinăria din Grangemonth, cu o capacitate de 30.000 t/an, utilizând ca materie primă un amestec de propan şi butan.

După finalizarea programului de cercetare, instalaţia a fost dezafectată în 1992.

În 1995 a licenţiat pentru prima dată procedeul Cyclar în Orientul Mijlociu pentru construcţia unei instalaţii pentru convertirea a 1,3 milioane tone/an LPG în hidrocarburi aromatice, proiectat să producă: 350.000 t/an benzen, 300.000 t/an paraxilen, 80.000 t/an ortoxilen şi alte produse, instalaţie care a intrat în funcţiune în 1999 [14].

Procedeul Cyclar permite convertirea gazului lichefiat (LPG) în hidrocarburi lichide aromatice, într-un singur proces, prin dehidrociclodimerizare,

fiind posibilă termodinamic la temperatura de 425 °C. Etapa limitativă a vitezei de reacție o reprezintă dehidrogenarea propanului și butanului la olefine, care după formare, oligomerizează și se formează produși intermediari, care apoi se ciclizează rapid la naftene [14].

Reacțiile de dehidrogenare, oligomerizare și ciclizare sunt catalizate în mediu acid, iar marimea porilor catalizatorului zeolitic limitează mărimea ciclului benzenic al hidrocarburilor aromatice.

Bilanțul de materiale pentru unitatea Cyclar se prezintă în tabelul 2.6.10.

Tabelul 2.6.10

Bilanțul de materiale Cyclar

Materia primă	t/an
LPG	430.000
Produse	
Benzen	66.700
Toluen	118.800
Amestec xileni	64.000
Hidrocarburi C_{9+}	24.600
Hidrogen (95% mol)	29.400
Gaz combustibil	126.500
Total produse	430.000

Consumurile de utilități realizate sunt prezentate în tabelul 2.6.11.

Tabelul 2.6.11

Consumuri de utilități

Denumirea utilității	
Energie electrică	5 500 kW
Abur presiune ridicată	27 t/h (producție)
Abur presiune medie	7 t/h
Apă demineralizată	33 t/h
Apă de răcire	640 m^3/h
Combustibil	70 milioane kcal/h

Investiția necesară pentru realizarea unei instalații cu capacitatea de prelucrare a 430.000 t/m LPG se ridică la cca. 85 milioane USD.

2.6.3.5. Procedeul UOP - Isomar

Prima instalație industrială a fost pusă în funcțiune în 1967 după care apoi UOP a licențiat 54 de unitați.

Procedeul Isomar se folosește pentru recuperarea unui anumit izomer din amestecul de xileni, fiind mai cu seamă utilizat pentru obținerea paraxilenului, dar poate fi utilizat și pentru maximizarea producției de ortoxilen sau metaxilen [15].

Așa cum s-a mai spus amestecul de xileni conține o-xilen, m-xilen, p-xilen și etil benzen. În cazul că se urmărește obținerea cu precădere a paraxilenului, amestecul de xileni se introduce în unitatea UOP-Parex, în care p-xilenul se obține cu o puritate de 99,9%. Rafinatul rezultat din instalația Parex este lipsit de paraxilen și poate fi introdus în instalația Isomar care restabilește echilibrul de izomeri, în principal prin obținerea de paraxilen suplimentar din ortoxilenul, metaxilenul și etilbenzenul rămas. Efluentul de la unitatea Isomar se recirculă pentru recuperarea paraxilenului suplimentar format, astfel încât ortoxilenul, metaxilenul și etilbenzenul sunt reciclați până la extincție.

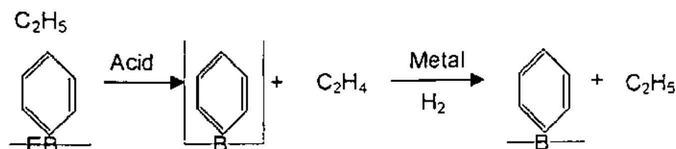
Procedeul Isomar este întotdeauna combinat cu o unitate de recuperare a unuia sau a mai multor xileni izomeri, cel mai adesea cu UOP-Parex, destinat recuperării paraxilenului.

Amestecul proaspăt de xileni se trimite mai întâi într-o coloană de xileni, proiectată pentru recuperarea ortoxilenului în baza acesteia, sau pentru îndepărtarea componenților aromatici C_{9+}, pentru a îndeplinii specificația de calitate cerută de procedeul UOP-Parex. Produsul de cap al coloanei de xileni se trimite direct la Parex, de unde se obține paraxilen de 99,9%gr, la un grad de recuperare de 97% per trecere. Rafinatul de la unitatea de Parex, care conține sub 1% paraxilen, se trimite apoi la unitatea de Isomar [15].

Catalizatorii de izomerizare produși de UOP sunt bifuncționali, îndeplinind atât misiunea de izomerizare a etilbenzenului cât și pe aceea de dezalchilare a acestuia. Catalizatorii au o structură echilibrată a centrilor catalitici acizi de natură zeolitică și a celor cu funcțiune metalică, în care funcția acidă servește pentru izomerizarea xilenilor, iar funcția metalică servește pentru saturarea etilbenzenului la etilciclohexan, după care funcția acidă îl izomerizează la dimetilciclohexan și în final funcția metalică realizează dehidrogenarea naftenei la xilen.

Izomerizare xileni

Izomerizare etilbenzen



Catalizatorii de izomerizare ai xilenilor conduc la formarea unor produse secundare în ciclul de reacție, astfel că o mare parte din alimentarea unităților Parex – Isomar, se recirculă de la unitatea de izomerizare, într-un raport: reciclu/alimentare, care variază între 2,5 și 3,5.

Performanța catalizatorilor de izomerizare poate fi estimată în funcție de apropierea de echilibru, de conversia etilbenzenului per trecere și de pierderea de inele benzenice per trecere.

Rațional ar fi ca estimarea performanțelor catalizatorilor de izomerizare să se facă în funcție de randamentul total de paraxilen obținut din bucla Parex – Isomar, dar este mai greu de făcut.

2.6.3.6. UOP – Parex

Tehnologia Sorbex a fost brevetată de UOP în anii 1960, după care a urmat prima instalație industrială Molex pentru separarea n parafinelor în 1964 și prima instalație industrială Parex care a intrat în funcțiune în 1971.

În esență procedeul realizează recuperarea paraxilenului din amestecul de xileni, prin adsorbție pe un adsorbent solid de natură zeolitică, care este selectiv pentru paraxilen.

În schemele moderne ale complexelor de separare ale hidrocarburilor aromatice, unitatea Parex se află localizată după coloana de xileni și este integrată cu unitatea Isomar. Fracția C_8 separată la vârful coloanei de xileni se trimite în alimentarea unității Parex, unde paraxilenul de înaltă puritate se separă în extract, iar rafinatul de la Parex se trimite la unitatea Isomar, unde ceilalți izomeri aromatici C_8 sunt convertiți în paraxilen suplimentar și reciclați la coloana de xileni.

În figura 2.6.6 se prezintă schema de flux a unității Parex [16].

Separarea are loc în cele 2 camere cu absorbent, fiecare fiind împărțită în mai multe straturi de adsorbție, care sunt conectate separat la „ventilul rotativ" printr-o „linie de strat". O instalație standard Parex este dotată cu 24 straturi de adsorbție și cu 24 linii de strat care conectează straturile de adsorbție la ventilul rotativ. Din motive constructive, majoritatea unităților Parex sunt dotate cu două camere de adsorbție care lucrează în serie, fiecare dintre acestea având 12 straturi de adsorbent.

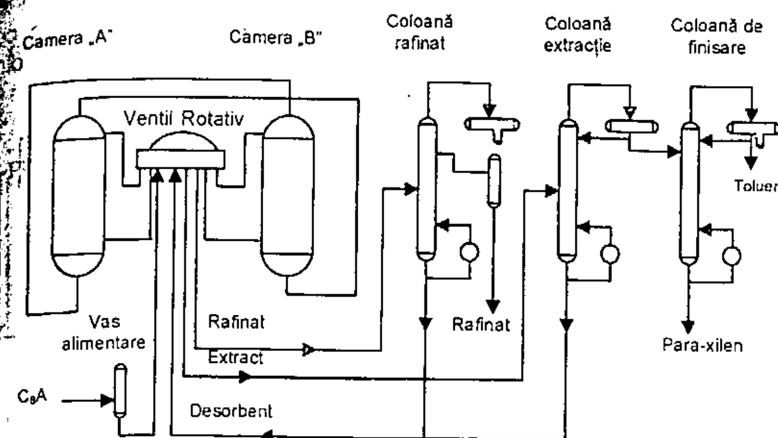


Fig. 2.6.6. Schema de flux a instalației Parex.

Ventilul rotativ are misiunea de a distribui 4 fluxuri principale în cele două camere de adsorbție și anume: alimentarea amestecului de xileni, ieșirea extractului, format din paraxilen și desorbent, ieșirea rafinatului, format din EB, m-xilen, o-xilen și desorbent și reciclul de desorbent de la coloana de fracționare. Ventilul rotativ îndeplinește funcția de a schimba periodic alimentarea cu lichid și evacuarea, pe măsură ce fluxul interior coboară spre baza camerei de adsorbție.

Extractul de la ventilul rotativ se trimite la coloana de extracție, pentru separarea extractului de desorbent. Produsul de vârf al coloanei de extracție se trimite în coloana de finisare, în care paraxilenul de înaltă puritate este separat de orice urmă de toluen care ar fi putut să fie prezentă în alimentare.

Consumurile de utilități și costul investiției pentru o unitate Parex cu o capacitate de 700 000 t/an paraxilen, sunt următoarele:

Consumuri de utilități:

– Energie electrică	5 300 kW
– Abur medie presiune	20 t/h (producție)
– Apă recirculată	174 m^3/h
– Combustibil	125 x10^6 kcal/h
– Valoarea investiției:	130 milioane USD

Înainte de apariția procedeului PAREX, p-xilenul se obținea exclusiv prin cristalizare, procedeu în care amestecul de xileni se subrăcește la -75 °C, temperatură la care izomerul paraxilen precipită sub formă de cristale solide, după care se separă apoi prin centrifugare sau filtrare de faza lichidă. În final, purificarea p-xilenului se realizează prin spălarea cristalelor cu toluen sau cu o parte din paraxilen.

Principalul avantaj al procedeului de adsorbție PAREX asupra cristalizării constă în abilitatea procedeului PAREX de a recupera mai mult

de 97% per trecere, din paraxilenul conținut în alimentarea, în timp ce cristalizarea poate obține numai 65% per trecere, așa cum rezultă din figura 2.6.7.

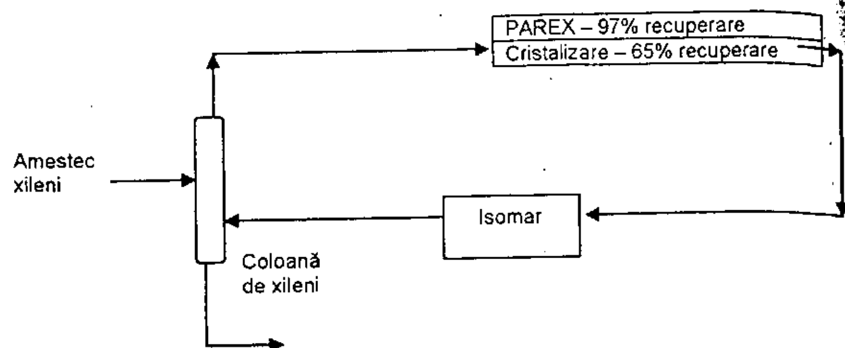


Fig. 2.6.7. Comparație între PAREX și Cristalizare.

Rata mare de recirculare a paraxilenului în procedeul de cristalizare conduce nu numai la creșterea capacității echipamentelor din bucla de recirculare și la creșterea consumului de utilități, dar conduce și la utilizarea ineficientă a capacității unității de izomerizare.

2.6.3.7. Un nou procedeu hibrid

Un procedeu nou hibrid [20] care combină avantajele PAREX-ului prin adsorbție, în prima parte a procesului, cu cristalizarea în fază finală, conduce la avantajele majore ale procedeului Hibrid.

Comparația cu procedeul de recuperare a paraxilenului prin cristalizare, se prezintă în tabelul 2.6.12.

Tabelul 2.6.12

Comparația între procedeul de cristalizare și hibrid

	Cristalizare	Hibrid
Capacitatea de producție	100%	45% cristalizare
		65% Parex
Număr de cristalizatoare	12 buc	8 buc
Centrifuge	12 buc	8 buc
Consum energetic electrică	19 MW	10 MW
Încărcare aromatizare	100%	79%

Alternativa Hibrid conduce la subtanțiale economii de investiții ca urmare a reducerii numărului de cristalizatoare și centrifuge, reducerii consumului de energie electrică și scăderii încărcării unității de aromatizare.

O comparație a costurilor de producție ale celor două procedee se prezintă în tabelul 2.6.13 [20].

Tabelul 2.6.13

Comparația între procedeul Parex și Hibrid

	Procedeeul Parex	Procedeeul Hibrid
Capacitatea instalației	600 000 t/an pxilen	600 000 t/an pxilen
Costuri capital	325 mil. USD	255 mil. USD
Costuri de producție, USD/tp-x		
- materii prime, catalizatori și chimicale	1042	1074
- credit produse secundare	(216)	(235)
- utilități	115	94
costuri variabile	941	933
- costuri fixe	23	20
- depreciere	48	37
- amortizmente	54	42
Total costuri de producție	1 066 USD/t p-xilen	1 032 USD/t p-xilen

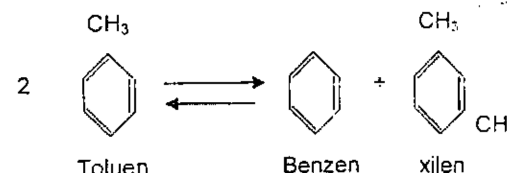
Pentru o instalație de obținere a p-xilenului cu o capacitate de 600 000 t/an se pot economisi 34 USD/t, adică cca. 19,8 milioane USD pe an, prin utilizarea procedeului hibrid.

2.6.3.8. Procedeul Tatoray – UOP

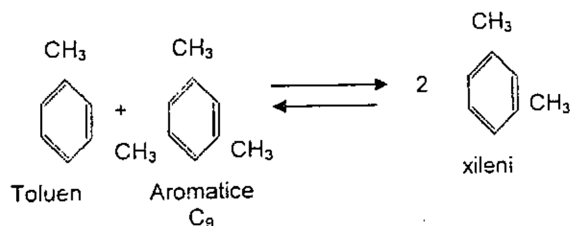
Într-un complex de separare a hidrocarburilor aromatice, unitatea Tatoray este intercalată între extracția aromatelor și recuperarea xilenilor, în scopul obținerii unor producții suplimentare de xileni din fracțiuni mai puțin valoroase cum sunt toluenul și hidrocarburile aromatice grele.

În procedeul Tatoray au loc două reacții principale: disproporționarea (conversia toluenului într-un amestec la echilibrul de benzen și xileni) și transalchilarea (conversia unui amestec de toluen și hidrocarburi aromatice C_9 în xileni prin migrarea grupelor metil între nucleele aromatice). Prin acest procedeu se convertesc grupele etil, propil și alchil superioare ale aromatelor C_9 și C_{10} în hidrocarburi aromatice cu un singur ciclu benzenic, prin procedeul de dezalchilare, dar în același timp de conservare a grupelor metil [17].

Disproporționare



Transalchilare



Catalizatorul comercializat încă din octombrie 2000 este TA-5 şi dispune de o înaltă stabilitate, conversie şi randamente ridicate, nu conţine metale preţioase, uşor regenerabil, şi îşi păstrează activitatea, randamentul şi stabilitatea mecanică.

La o prelucrare de 985 000 t/an benzină uşoară se pot obţine producţiile de paraxilen, prezentate în tabelul 2.6.14.

Tabelul 2.6.14

Producţia de p-xilen

Materia primă	Producţia de paraxilen t/an	Procedeu
Benzină cu final 150 °C	200 000	Fără Tatoray
Benzină cu final 150 °C	280 000	Cu Tatoray
Benzină cu final 170 °C	420 000	Cu Tatoray

Consumurile energetice pentru o instalaţie cu capacitate de prelucrare de 800 000 t/an benzină, sunt următoarele:

Energie electrică	780 kW
Abur de înaltă presiune	11 t/h
Apă de răcire	255 m^3/h
Combustibil	1,6 milioane kcal/h

Valoarea de investiţii, pentru o instalaţie care ar prelucra 800 000 t/an benzină, cu compoziţia 60% toluen şi 40% hidrocarburi aromatice C_{9+} se ridică la 25 milioane Euro.

2.6.3.9. Procedeul Union Carbide

Benzenul, toluenul, xilenii şi etilbenzenul se obţin în principal din benzina de reformare catalitică, bogată în hidrocarburi aromatice C_6, C_7 şi C_8, care pot fi extrase cu ajutorul unor solvenţi selectivi cum sunt etilenglicolul şi sulfolanul.

Union Carbide foloseşte un solvent din categoria glicolilor şi anume tetraetilenglicol, într-o schemă de flux tehnologic, aşa cum se prezintă în figura 2.6.8 [18].

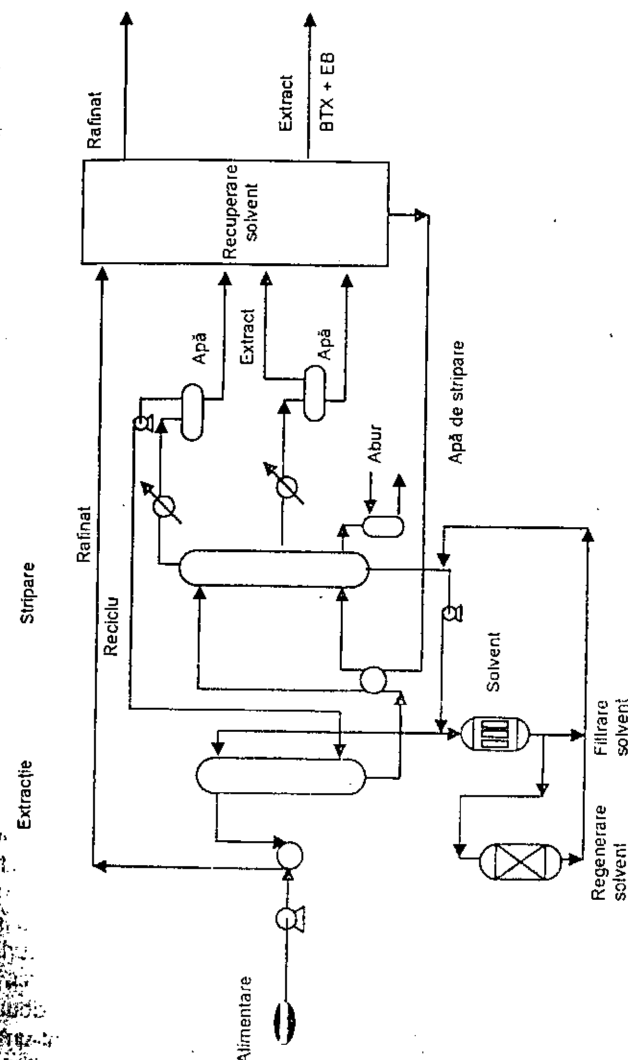


Fig. 2.6.8. Procedeul Union Carbide pentru extracţia hidrocarburilor aromatice.

Alimentarea, benzina reformată care conţine un amestec de parafine, naftene şi aromate, după un schimb de căldură cu rafinatul fierbinte, este contactat în contracurent cu o soluţie de tetraetilenglicol în coloana de extracţie. Solventul fierbinte şi bogat în BTX este răcit şi introdus în vârful coloanei de stripare.

Extractul aromatic este apoi purificat prin distilare extractivă şi recuperat din solvent prin stripare cu abur [18]

Rafinatul, constituit în principal din parafine, izoparafine şi cicloparafine este apoi spălat cu apă pentru recuperarea urmelor de solvent, după care apoi se trimite la depozit. Solventul se recirculă la coloana de extracţie.

Extractul, care se compune din BTX şi EB este apoi supus procesului de fracţionare, din care benzenul şi toluenul se recuperează separat, iar etilbenzenul şi xilenii se obţin sub forma unui amestec de hidrocarburi aromatice C_8.

Datorită punctelor de fierbere foarte apropiate ale componenţilor fracţiei C_8, separarea acestora prin distilare fracţională este foarte dificilă, chiar dacă etilbenzenul (pt. 136,2 °C) se poate separa prin superfracţionare de amestecul de xileni (o-xilen p.f. 144,4, m-xilenul 139,1 °C şi p-xilenul 138,4).

Separarea p-xilenului, cel mai căutat component pentru industria de fibre sintetice şi polietilentereftalat (PET) se poate face prin cristalizare sau Parex (adsorbţie).

2.6.3.10. Procedeul G.T.C – TTC Labs

GTC în parteneriat cu TTC Labs [21] au pus la punct un procedeu original pentru recuperarea paraxilenului, procedeu care foloseşte adsorbţia selectivă prin aplicarea unui mod de operare SMB (Simulated Moving Bed).

Schema tehnologică simplificată a procedeului se prezintă în figura 2.6.9.

Tehnologia S.M.B. a fost introdusă de UOP în anii 1960 pentru extracţia n-parafinelor din fracţiunile de petrol, după care a fost extinsă pentru separarea paraxilenului din amestecul de hidrocarburi aromatice C_8, în anii 1970.

După anul 1990 TTC Labs a introdus controlul nelinear al sistemului de evacuare (pumparound) şi de purjare asimetrică a conductelor aferente straturilor de adsorbţie.

Noul procedeu, care îmbunătăţeşte procedeul original UOP, a început să fie comercializat de TTC după 1990, în majoritatea cazurilor de extindere a capacităţilor existente pentru fabricaţia paraxilenului.

Adsorbentul este dispus în 24 de straturi, în interiorul a două vase verticale identice. Fiecare strat este despărţit de celelalte print-un spaţiu care coţine sistemul de conducte de distribuţie conectat la straturile vaselor verticale (adsorbere), care permite ca fluxurile externe să fie alimentate sau evacuate din straturile adsorbent adiacente, denumite zone.

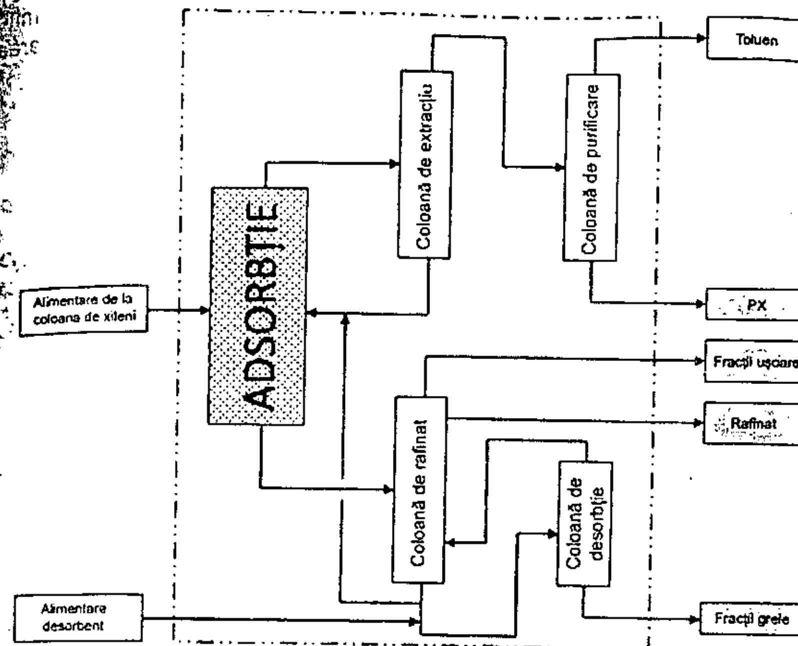


Fig. 2.6.9. Adsorbţia selectivă a paraxilenului.

Din cauza echilibrului volumetric dintre intrare şi evacuare al fiecărui punct, se impune că dacă debitul din exterior a fost prestabilit, atunci se controlează debitele din toate zonele adsorberului. Funcţiunea regulatorului rotativ de debite constă în controlul debitului liniilor conectate la baza unei camere de adsorbţie – A, până la cea din vârful celeilalte camere de adsorbţie – B.

GTC-TTC au licenţiat un sistem de modificare a programatorului (regulatorul rotativ de debite) astfel încât să se obţină un răspuns mult mai rapid al fiecărui punct de control, adaptabil la orice schimbare a condiţiilor de alimentare.

În contrast cu metoda tradiţională, sistemul de control licenţiat de GTC-TTC Labs permite calculul debitului introdus sau extras din orice punct al zonelor de adsorbent, bazându-se pe volumul real din fiecare etapă, astfel încât se păstrează un echilibru între compoziţia lichidului şi adsorbent, pe toată durata ciclului de adsorbţie.

În plus, acest sistem de reglare reduce cantitatea de lichid necesară pentru adsorbţie.

Noul sistem GTC-TTC Labs elimină, de asemenea, şi neajunsurile provocate de contaminarea produsului cu lichidul neevacuat din operaţiile

anterioare. TTC Labs a introdus o schemă nouă de reglare care permite evacuarea lichidului rămas pe conductele de legătură înainte de intrarea stratului adsorbant în faza următoare a procesului.

Bibliografie

[1] C.D. Nenițescu, *Chimie Organică*, vol.1, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
[2] V. Vântu, *Tehnologie Petrochimică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1964.
[3] 3. I. Velea și Gh. Ivănuș, *Monomeri de sinteză*, vol 1, Editura Tehnică, 1990, București.
[4] V. Vântu, R. Mihail, V. Măcris, Gh. Ivănuș, *Piroliza hidrocarburilor*, Editura Tehnică, 1980, București.
[5] Sami Matar, *Chemistry of Petrochemical Processes*. Ediția a doua, Gulf Publishing Company, 2000.
[6] Robert A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Ediția a treia, Mc. Graw – Hill Handbooks.
[7] • • •, European Chemicals News, 5-11 mai 2003.
[8] • • •, European Chemicals News, 3-9 Martie 2003.
[9] J.C. Gentry, *Refining for profits* – Not gasoline Press Released, Martie, 2009.
[10] • • •, High Purity Aromatics Recovery Using GT-BTX Extractiv Distilation Technology GTC – Technology Corporation, Decembrie, 2002.
[11] J.A. Johnson, *Aromatics Complexes*, in Handbook of Petroleum, Refining Processes, R.A. Meyers, Ediția a treia. Mc. Graw-Hill Handbooks.
[12] T.J. Stoodt, A. Negiz, *UOP Sulfolane process*, in Handbook of Petroleum Refining Processes: R.A. Meyers, Ediția a 3-a, Mc. Graw Hill Handbook.
[13] T.J. Stoodt și A. Negiz, *UOP. THDA*, in Handbook of Petroleum Refining Processes: R.A. Meyers, Ediția a 3-a, Mc. Graw Hill Handbook.
[14] L. Zhou, BP – *UOP Cyclar Process*, in Handbook of Petroleum Refining Processes: R.A. Meyers, Ediția a 3-a, Mc. Graw Hill Handbook.
[15] P. Giladay, *UOP-Isomar Process*, in Handbook of Petroleum Refining Processes: R.A. Meyers, Ediția a 3-a, Mc. Graw Hill Handbook.
[16] E. Commissaris, *UOP-Parex Processes*, in Handbook of Petroleum Refining Processes: R.A. Meyers, Ediția a 3-a, Mc. Graw Hill Handbook.
[17] A. Negiz și T. J. Stoodt, *UOP Tatory Process*, in Handbook of Petroleum Refining Processes: R.A. Meyers, Ediția a 3-a, Mc. Graw Hill Handbook.
[18] J.C. Gentry, *Extractive distilation for aromatics recovery*, in Chemistry pf Petrochemical Processes, ed. 2a, Matar.
[19] G.T.C., Technology, GTA and Alpha process comparisons, December, 2007.
[20] Nexant Chem. Systems, Current Commercial Technology PERP. 05.06.2008. Xylenes.
[21] G.T.C., Technology, Aromatics Production Complex Paraxylene recovery by adsorbtion, octombrie, 2009.

2.7. ETILBENZEN

2.7.1. SCURT ISTORIC

Etilbenzenul s-a obținut încă din secolul XIX din fracția C_8 de la distilarea uleiului ușor obținut din gudroanele cărbunilor de pământ.

Fracțiunile care se obțin din prima distilare sunt bogate în hidrocarburi dienice, aromatice, compuși cu azot, cu sulf, oxigen, astfel [1]:

1) Ulei ușor p.t. 80–170 °C	1,4–5,8 %	Ciclopentadienă, B, T, X (o, m, p), etilbenzen, mezitilen, pseudocumen, hemimeliten, tetrametilbenzeni, stiren, inden, anilină, acetonitril, benzonitril, pirol, piridină, sulfură de carbon, tiofen etc.
2) Ulei mediu p.t. 170–240 °C	3,5–12,0 %	Hidrocarburi, compuși oxigenați, compuși cu azot
3) Ulei greu p.t. 240–270 °C	10–12,0 %	Alchil naftaline, naftoli, chinoline și indol
4) Ulei de antracen p.t. 270–370 °C	12–27 %	Antracen, fenantren, fenoli superiori, carbazol
5) Smoală	50–60 %	Piren, crisen, C-liber

Hidrocarburile aromatice sunt componentele principale ale gudronului, iar alcani și alchene se găsesc numai în cantități mici. Etilbenzenul se găsește în fracția de ulei ușor, din care, prin distilare se poate separa fracția xilenică, în care acesta reprezintă 7–9%.

Odată cu dezvoltarea procedeelor secundare de prelucrare avansată a țițeiului, etilbenzenul a început să se obțină din fracția C_8 de la reformarea catalitică, fracție care conține 8,5–13% etilbenzen.

Creșterea consumului de polistiren a determinat în mod direct creșterea producției de stiren și implicit de etilbenzen, ajungându-se la obținerea acestuia prin procedee de alchilare a benzenului cu etenă, realizată pentru prima dată în 1935, în Germania.

În prezent, peste 95% din producția mondială de etilbenzen se obține prin procedee de sinteză care pornesc de la benzen și etenă . Pornind de la propenă și etilbenzen, se obține simultan stiren și propen oxid.

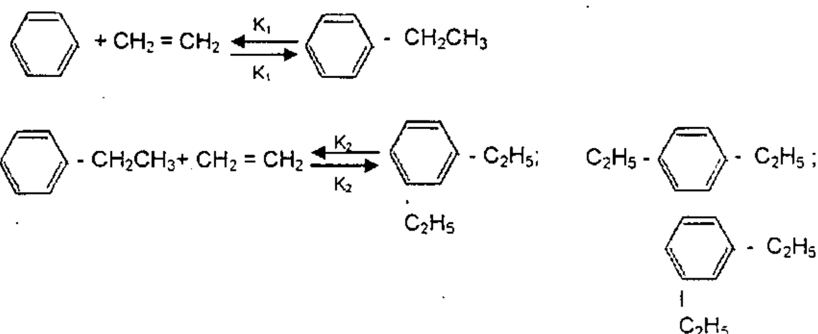
Cu o capacitate de producție de cca. 6,5 milioane tone/an de etilbenzen în 2008, Europa înregistrează o creștere de cca. 2,5% pe an. Principalii producători de etilbenzen din Europa sunt Atofina în Franța, BASF în Germania și Belgia, British Petroleum în Germania, Dow Chemical în Germania și Olanda, DSM în Olanda, Enichem în Italia, Shell în Olanda și alții.

România a avut 4 instalații de etilbenzen, cu o capacitate totală de producție de 145.000 t/an, toate dezafectate după 1990 de către noii

propietari: OMV Petrom, Rompetrol şi Lukoil, devenind astfel net importatoare de polistiren, cca. 80.000 t/an.

2.7.2. PROCEDEE TRADIŢIONALE DE OBŢINERE A ETILBENZENULUI

Alchilarea benzenului. Alchilarea benzenului cu etenă constă dintr-o serie de reacţii succesive reversibile, care au ca rezultat final alchilarea completă a nucleului benzenic (formarea hexaetilbenzenului) [2] :

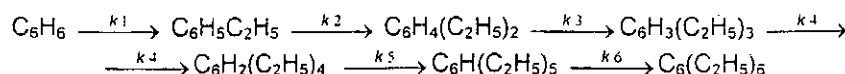


În procedeele tradiţionale reacţia decurge în prezenţa catalizatorilor: clorură de aluminiu sau acid fosforic pe suport.

Constantele de echilibru pentru reacţia de alchilare se calculează pe baza formulei aproximative:

$$\ln K_p = \frac{H_{298,16}}{4{,}576\,T} + \frac{S_{298,16}}{4{,}576}$$

Pentru reacţiile succesive (de ordinul 1) în prezenţa clorurii de aluminiu:



$$C_6H_6 \xrightarrow{k1} C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{k2} C_6H_4(C_2H_5)_2 \xrightarrow{k3} C_6H_3(C_2H_5)_3 \xrightarrow{k4} \xrightarrow{k4} C_6H_2(C_2H_5)_4 \xrightarrow{k5} C_6H(C_2H_5)_5 \xrightarrow{k6} C_6(C_2H_5)_6$$

se consideră următorul raport al constantelor de viteză de reacţie:

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4 : k_5 : k_6 = 1 : 0{,}52 : 0{,}235 : 0{,}079 : 0{,}12 : 0{,}15$$

Diversitatea valorii constantelor de viteză se datorează efectelor de orientare. În timp ce în benzen există şase poziţii echivalente pentru alchilare, în etilbenzen există numai cinci, care nu mai sunt echivalente din cauza deranjării simetriei densităţii electronice; în cazul formării polialchililor intervine şi orientarea stereochimică ca rezultatat al interacţiunii grupelor alchil alăturate.

Procesul de alchilare a benzenului cu etenă este constituit din şase reacţii succesive reversibile. O ecuaţie cinetică globală care să permită o soluţie exactă, ducând la calculul distribuţiei produselor de reacţie, nu s-a putut obţine până în prezent; sunt însă posibile soluţii aproximative [6], precum şi modele cinetice statice.

O contribuţie importantă la stabilirea mecanismului de achilare a adus şcoala românească a acad. prof. C.D. Neniţescu [1].

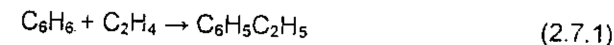
Un studiu amplu al reacţiei Friedel – Crafts este descris în literatura de specialitate [5].

Procedeele de alchilare a benzenului cu etena pot fi realizate fie în fază lichidă, fie în fază de vapori, în sisteme catalitice corespunzătoare [2].

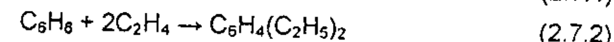
• *Alchilarea în prezenţa clorurii de aluminiu în fază lichidă*

Pentru alchilarea benzenului, etena nu trebuie să conţină alte olefine care duc la micşorarea randamentului şi la dificultăţi de separare.

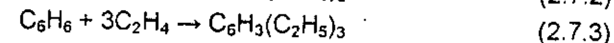
Concentraţia etenei poate să varieze în limite relativ mai largi, admiţându-se concentraţii de minimum 90%. Alţi compuşi nesaturaţi cum sunt propena şi butenele formează izopropilbenzen sau butil benzeni, complicând procesul de purificare a etilbenzenului şi mărind consumul de benzen. Alchilarea benzenului cu etenă, în fază lichidă şi în prezenţa clorurii de aluminiu, conduce la formarea etilbenzenului şi a unor produse secundare potrivit reacţiilor:



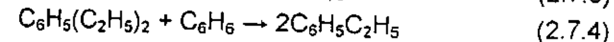
$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5 \quad (2.7.1)$$



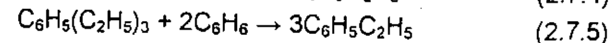
$$C_6H_6 + 2C_2H_4 \rightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2 \quad (2.7.2)$$



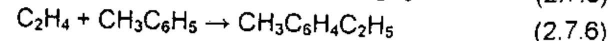
$$C_6H_6 + 3C_2H_4 \rightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3 \quad (2.7.3)$$



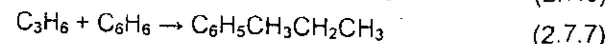
$$C_6H_5(C_2H_5)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5C_2H_5 \quad (2.7.4)$$



$$C_6H_5(C_2H_5)_3 + 2C_6H_6 \rightarrow 3C_6H_5C_2H_5 \quad (2.7.5)$$



$$C_2H_4 + CH_3C_6H_5 \rightarrow CH_3C_6H_4C_2H_5 \quad (2.7.6)$$



$$C_3H_6 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3CH_2CH_3 \quad (2.7.7)$$

Etilbenzenul ia naştere şi în reacţia de dezalchilare (2.7.4) şi în reacţia de transalchilare (2.7.5), astfel că randamentul de etilbenzen creşte datorită acestora. În faza lichidă acidă, clorura de aluminiu se află dizolvată, iar în faza lichidă hidrocarbonată se află benzenul nereacţionat şi produsele reacţiei de alchilare: etilbenzen, dietilbenzen, trietilbenzen etc.

Prezenţa oxigenului, a oxidului de carbon şi a acetilenei duce la mărirea consumului de clorură de aluminiu şi la formarea de polimeri. Alte substanţe care pot însoţi reactantul, ca azotul, hidrogenul, metanul şi hidrocarburile parafinice, nu influenţează asupra reacţiei de alchilare, dar măresc pierderile în benzen prin antrenare.

Pentru obţinerea etilbenzenului pur cu consumuri mici de clorură de aluminiu este necesară utilizarea unui benzen foarte pur cu un conţinut în sulf < 0,1%, temperatura de congelare de minimum 4,85 °C şi interval de fierbere de 1 °C; condiţia corespunde la o puritate de peste 99%. Conţinutul în apă trebuie să fie sub 30 ppm.

Concentrația clorurii de aluminiu nu trebuie să fie mai mică decât 97,5%, neadmițându-se concentrații mai mari de 0,3% fier, 0,5% titan, iar reziduul insolubil să nu depășească 0,2%.

Procedeul de obținere a etilbenzenului prin alchilarea benzenului cu etenă, cu catalizator clorură de aluminiu nu mai cunoaște astăzi o dezvoltare datorită coroziuni severe a echipamentelor și poluării mediului ambiant.

• *Alchilarea în fază lichidă, cu complex catalitic*

Reacția de alchilare are loc în 3 faze: etenă gaz, benzen și polialchilbenzen lichid și complexul catalitic [3] format din clorură de aluminiu dizolvată într-un amestec de benzen și alchilbenzen conținând clorură de etil sau acid clorhidric, în calitate de promotor al reacției. Formarea complexului catalitic, ce conține aproximativ 25% clorură de aluminiu, are loc direct în reactor. Acest complex de culoare brun-roșiatică și aspect uleios este nemiscibil cu substanțe organice, având o solubilitate limitată în benzen sau alchil benzen, ceea ce reprezintă factorul cheie în desfășurarea reacției.

Produsul de reacție constă dintr-un amestec conținând, complexul catalitic și o fracție organică formată din bezen, etilbenzen și polialchilbenzen. Amestecul de reacție este răcit și se separă în două straturi. Stratul de catalizator este recirculat în sistemul de reacție.

Diferitele variante ale procesului de alchilare în fază lichidă diferă prin condițiile de reacție, tipul reactorului, modul de preluare a căldurii, modul de alimentare cu catalizator etc. Reactorul poate fi de tip coloană cu sau fără umplutură sau un vas cu agitare. Căldura de reacție poate fi îndepărtată, fie prin vaporizarea benzenului (tehnologia Scientific Design), fie prin recircularea masei de reacție și generare de abur (tehnologia Monsanto și Union Carbide – Badger). În primul caz benzenul este condensat cu apă și reîntors în reactor. Catalizatorul poate fi alimentat continuu sub formă de peleți sau dizolvat în afara reactorului și alimentat sub formă de soluție (tehnologia Monsanto). În cazul în care catalizatorul este alimentat în reactor sub formă de soluție, faza de separare a complexului catalitic este eliminată, produsul de reacție fiind spălat direct cu apă pentru hidroliza urmelor de catalizator. În unele procedee (tehnologia Technip) neutralizarea produsului de reacție se face în stare anhidră.

În figura 2.7.1 se prezintă schema tehnologică simplificată a instalației de alchilare a benzenului cu etenă, în fază lichidă, cu clorură de aluminiu.

Reactorul este de tip coloană, căptușit în interior cu material anticorosiv și având un perete vertical despărțitor până aproape de partea superioară, peste care deversează produsul de reacție. Etena se introduce în partea inferioară prin intermediul unui distribuitor. Benzenul proaspăt, benzenul recirculat, reciclul de polialchilbenzen și complexul catalitic recirculat se introduc, de asemenea, pe la partea inferioară. Deși complexul catalitic este mai greu decât mediul de reacție, el este antrenat de către acesta spre partea superioară a reactorului. Clorura de aluminiu se introduce direct în reactor pe la partea superioară a acestuia.

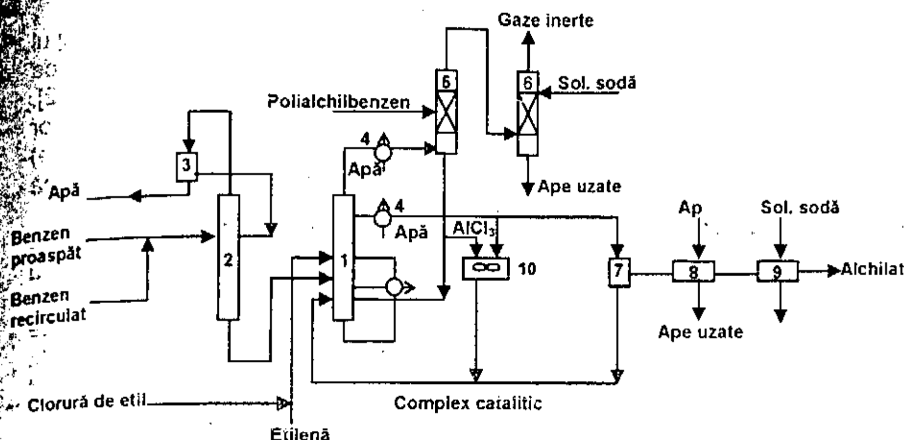


Fig. 2.7.1. Schema simplificată pentru alchilarea benzenului cu etenă în fază lichidă: 1 – reactor alchilare; 2 – coloană uscare azeotropă a benzenului; 3 – separator; 4 – răcitor cu apă; 5 – coloană spălare polialchilbenzen; 6 – coloană spălare cu soluție de sodă; 7 – vas separare complex catalitic; 8 – vas spălare cu apă; 9 – vas neutralizare alchilat; 10 – vas pentru dizolvarea $AlCl_3$.

Produsul de reacție care constă din două faze: una de alchilat și una de complex catalitic este separat într-un decantor. Faza mai densă reprezentând complexul catalitic este recirculată la reacție, iar faza organică este spălată cu apă pentru a îndepărta prin hidroliză cantitățile de complex catalitic dizolvate. Urmează apoi spălarea cu soluție de sodă. Adăugarea de sodă la prima spălare ar conduce la floculare clorurii de aluminiu și la murdărirea sistemului. Rolul neutralizării este de a îndepărta urmele de aciditate, astfel încât la faza de separare a alchilatului echipamentul să poată fi confecționat din oțeluri obișnuite.

Hidroliza complexului catalitic trebuie condusă astfel încât concentrații mari de complex nehidrolizat să nu vină în contact cu apa, întrucât reacția poate fi violentă. De regulă hidroliza are loc la temperaturi ridicate (aproximativ 85 °C) complexul fiind injectat într-o cantitate mare de apă sau într-un flux ce circulă cu mare viteză.

Gazele reziduale din reactor se spală mai întâi cu amestec de reacție pentru a absorbi etena nereacționată. Urmează apoi o spălare cu benzen și polialchilbenzen pentru a recupera substanțele organice și o spălare cu apă sau soluție diluată de sodă pentru îndepărtarea acidului clorhidric gazos. În cazul în care etena este diluată și conține cantități importante de hidrocarburi parafinice, fluxul de gaze poate fi comprimat și folosit drept, combustibil. Produsul organic de la baza coloanei de spălare este recirculat la reacție.

• *Alchilarea în fază gazoasă*

Etilbenzenul se obține și prin alchilarea benzenului cu etenă în fază de vapori, pe catalizator în strat fix.

Diferitele alternative ale acestui procedeu se deosebesc prin tipul catalizatorului şi condiţiile de operare. Astfel prima instalaţie construită de Koppers a utilizat drept catalizator alumină pe suport de silicagel [2]. Condiţiile de lucru erau 300 °C şi 60 atm. *Natural Gas* a folosit catalizator acid fosforic pe suport Kieselgur. Conversii acceptabile (80% la o trecere) se obţin la temperaturi de 325 °C şi 40 atm. Raportul molar benzen/etenă utilizat era de 3/1 la 5/1.

În 1958, U.O.P. a propus un proces de alchilare cunoscut sub numele de „Alcar", care utilizează drept catalizator oxid de aluminiu activat cu trifluorură de bor. Condiţiile de lucru sunt: temperatura 150 °C, presiunea 150 at şi un raport molar benzen/etenă de 6/1. Acelaşi catalizator este utilizat pentru dezalchilarea polialchilbenzenilor, dar în condiţiile de lucru mai puţin severe (temperatura 200 °C şi presiunea de 35 atm). După acest procedeu se poate opera şi cu etenă diluată de 8 – 10% din gaze de rafinărie. În cazul alchilării benzenului cu etenă în fază de vapori pe catalizator de acid fosforic, condiţiile privind puritatea etenei sunt mai puţin severe, putându-se folosi fracţiunea etan-etenă obţinută din instalaţiile de cracare a propanului. Pentru micşorarea cantităţii de polialchil-benzeni se lucrează cu raporturi molare benzen etenă foarte mari (5:1 până 10:1); se reuşeşte astfel să se limiteze cantitatea de dialchilbenzeni la numai 0,1% din produsele alchilate, dar se recirculă cantităţi mult mai mari de benzen [2].

Dezalchilarea polialchilbenzenilor se poate efectua într-o instalaţie de dimensiuni mici, cu clorură de aluminiu, deoarece acidul fosforic nu catalizează reacţia de dezalchilare.

Avantajul procedeului de alchilare pe catalizator de acid fosforic constă în faptul că permite folosirea gazelor cu conţinut mic în etenă, de exemplu gazele de la coloanele de demetare din instalaţiile de separarea a gazelor de la piroliză. Aceste gaze conţin metan şi hidrogen şi etan-etenă, ca produse uşoare, cum şi produse grele. Etena se poate concentra şi folosi pentru alchilare.

În figura 2.7.2 este reprezentată schema unei instalaţii de alchilare în fază de vapori, pe catalizator de acid fosforic.

Catalizatorii de acid fosforic pe kiselgur permit obţinerea unor conversii ale etenei de 98,7% şi randamente în etilbenzen de 99,9%. Din amestecuri de vapori de benzen-etenă care părăsesc reactorul se separă gazele, benzenul care se recirculă la alchilare şi etilbenzenul pur.

Separarea etilbenzenului de fracţiunile xilenice. În instalaţiile de reformare catalitică, hidrocarburile naftenice din benzinele de distilare primară a ţiţeiului sunt convertite în hidrocarburi aromatice, în procesele de dehidrogenare pe catalizatori de platină, la temperaturi de cca. 480 °C şi la presiunea de 25 atm. Fracţia xilenică separată de benzen şi toluen conţine 20–35% etilbenzen.

Temperaturile de fierbere ale componenţilor acestei fracţii se prezintă în tabelul 2.7.1.

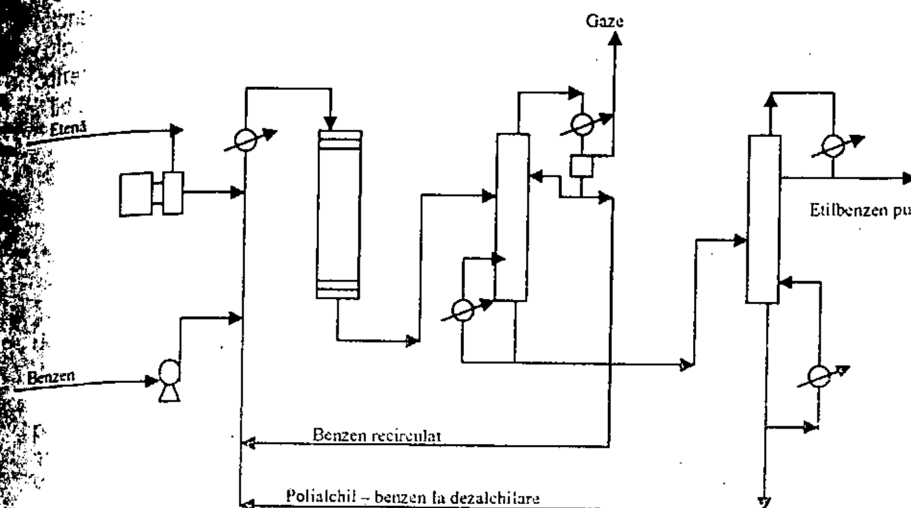


Fig. 2.7.2. Schema tehnologică a instalaţiei de alchilare în fază de vapori pentru fabricarea etilbenzenului.

Tabelul 2.7.1

Temperaturi de fierbere ale componenţilor şi compoziţia fracţiei xilenice

Denumirea componentului	Temperatura de fierbere [°C]	Compoziţia [% gr.]
Etilbenzen	136,2	36,4
p-xilen	138,3	14,0
m-xilen	133,1	32,2
o-xilen	144,4	17,4

Separarea prin rectificare a hidrocarburilor aromatice nu este economică din cauza temperaturilor de fierbere foarte apropiate ale componenţilor, fiind mai ales îngreunată şi de formarea amestecurilor azeotrope.

Temperaturile de fierbere ale etilbenzenului şi *o*-xilenului, *p*-xilenului şi *m*-xilenului, sunt foarte apropiate, prin rectificare putându-se îndepărta numai *o*-xilenul (temperaturile de fierbere ale *o*-xilenului şi stirenului sunt foarte apropiate, 144 °C şi 145 °C).

La dehidrogenarea etilbenzenului, xilenii nu suferă nici o transformare, impurificând în final stirenul obţinut, astfel încât una dintre condiţiile care se impun pentru obţinerea stirenului pentru polimerizare (puritate 99,5–99,8%) este aceea ca etilbenzenul supus dehidrogenării să nu conţină *o*-xilen.

Cum aceasta este greu de realizat, s-a calculat cantitatea maximă de impurităţi, *o*-xilen şi *p*-xilen admisibilă în etilbenzen.

Dacă după dehidrogenarea etilbenzenului şi separarea stirenului din produsele de dehidrogenare, împreună cu stirenul se elimină continuu

0,2% xileni, iar în etilbenzenul recirculat rămân 0,5% *p*- şi *m*-xileni, atunci etilbenzenul proaspăt trebuie să conţină maximum 0,2% xileni [2].

În figura 2.7.3 se prezintă schema de ansamblu a obţinerii etilbenzenului din benzinele de distilare primară supuse în prealabil reformării catalitice.

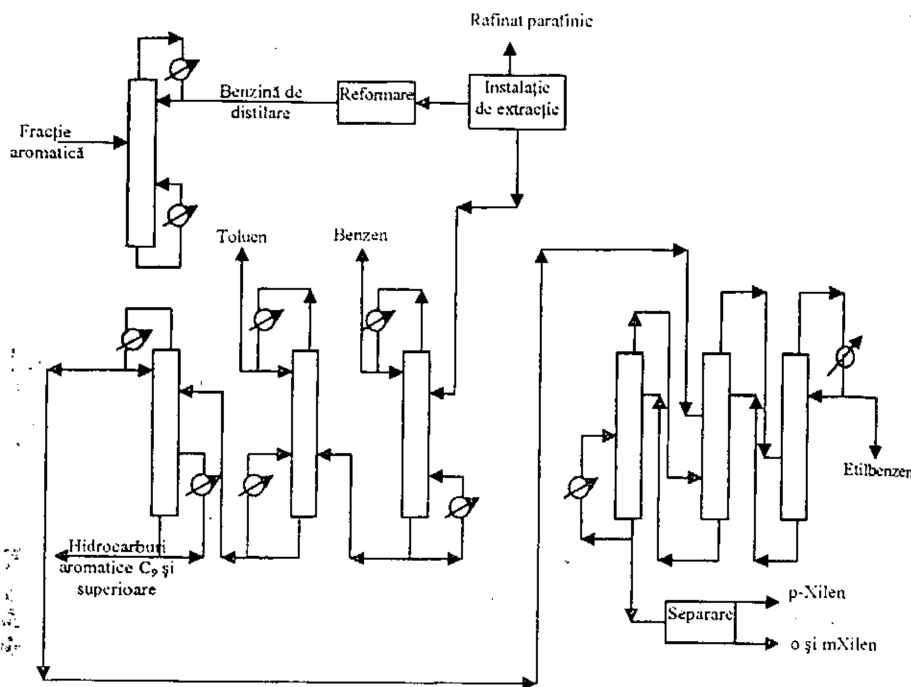


Fig. 2.7.3. Schema tehnologică a instalaţiei de separare a etilbenzenului.

Sunt posibile două variante de separare a etilbenzenului din fracţiunea xilenică.

Prima variantă constă dintr-o coloană în care se separă la bază *o*-xilenul şi hidrocarburile aromatice C_9 şi superioare, iar la vârf etilbenzenul este separat de amestecul de *p*-xilen şi *m*-xilen prin rectificare, iar xilenii se separă între ei prin cristalizare sau adsorbţie.

Varianta a doua constă dintr-un sistem de coloane în care se separă la bază *o*-xilenul şi hidrocarburile aromatice C_9 şi superioare, iar la vârf etilbenzenul şi amestecul de *m*- şi *p*-xilen; din acest produs se separă *p*-xilenul de *m*-xilen şi etilbenzen prin cristalizare.

Din amestecul cu *m*-xilen, etilbenzenul se separă prin rectificare.

Cele mai bune rezultate se obţin în coloane cu talere sită, deoarece vitezele maxime admise în secţiunea lor sunt cu 35–45% mai mari decât în coloanele obişnuite cu talere cu clopote, la distanţa între talere de 400 mm,

respectiv 600 mm. În condiţii similare, consumul de metal în cazul coloanelor cu talere sită reprezintă aproximativ 63% din consumul pentru coloanele cu talere cu clopoţei.

2.7.3. PROCEDEE MODERNE DE FABRICARE A ETILBENZENULUI

Procedeul EB Max

Înainte de 1980 etilbenzenul se obţinea aproape exclusiv prin procedee de alchilare în fază lichidă a benzenului ca etenă, pe catalizator de clorură de aluminiu.

Prima instalaţie industrială de alchilare în fază de vapori a benzenului pe catalizatori zeolitici cu o capacitate de 400.000 t/an a fost construită în 1995 la Bayport, Texas, pe baza licenţei firmelor Badger Company şi Mobil Research and Developement Corporation.

În prezent, Exxon Mobil Chemical şi Stone Webster – Badger din Shaw Group Company oferă procedeul EB Max, având experienţa a 11 instalaţii aflate în funcţiune, fiecare dintre acestea fiind concepute să utilizeze la maximum utilajele existente în instalaţiile de etilbenzen tradiţionale, care foloseau drept catalizator, clorura de aluminiu.

Mai mult de 17 milioane de tone de etilbenzen, adică peste 65% din producţia mondială de etilbenzen se produc pe baza procedeului EB Max care utilizează catalizatori zeolitici, produşi de Exxon Mobil, atât pentru alchilarea benzenului cu etenă, dar şi pentru transalchilarea polialchilbenzenilor, cu benzen. Ambele etape de alchilare şi transalchilare au loc în faza lichidă.

• Catalizatorii de alchilare au fost dezvoltaţi de Exxon Mobil cu caracteristici specifice care favorizează adsorbţia benzenului, comparativ cu adsorbţia etenei, ceea ce conduce la eliminarea formării oligomerilor etenei şi a unor impurităţi cum sunt cumenul şi *n*-propilbenzenul precum şi la reducerea produselor secundare de tipul polialchibenzenilor.

Absenţa oligomerilor şi selectivitatea către reacţia de monoalchilare a catalizatorului EB Max permite reducerea semnificativă a excesului de benzen, din alimentarea reactorului de alchilare.

Catalizatorul EB Max cristalizează sub forma unor foi sau plăci, având două structuri independente, sisteme de canale neinterconectate, fiecare accesibil prin deschiderile celui de-al 10-lea cerc.

Ca şi în cazul catalizatorului de alchilare, catalizatorul de dezalchilare al polietilbenzenilor, nu necesită un exces mare de benzen în alimentarea reactorului pentru asigurarea stabilităţii procesului şi selectivitate ridicată la etilbenzen. Randamentul în produşi grei obţinuţi pe catalizatorul de transalchilare EB Max este extrem de scăzut, ceea ce face atractiv procedeul.

• **Unitatea de etilbenzen cuprinde trei secțiuni**: alchilarea, transalchilarea și distilarea, așa cum rezultă din figura 2.7.4 [4].

În reactorul 1 de alchilare, etena reacționează cu benzenul, pe catalizator în strat fix de tipul EB Max, distribuit în 6 straturi de reacție și un strat reactiv de gardă.

Reactorul de alchilare este împărțit în trei zone, fiecare zonă având două straturi de catalizator. Benzenul alimentat parcurge mai întâi stratul reactiv de catalizator de gardă și apoi cele trei compartimente în serie, ale reactorului de alchilare. Etena este alimentată în mai multe puncte, deasupra straturilor de catalizator.

Reacția de alchilare este ușor exotermă, ceea ce conduce la o modestă creștere de temperatură de-a lungul fiecărui strat de catalizator. Pentru menținerea condițiilor optime de reacție, sunt preluate fluxuri interne de amestec de reacție și răcite în schimbătoare de căldură externe.

Sistemul de recuperare a căldurii de reacție implică o combinație de operații: preîncălzirea benzenului, înainte de a fi introdus în stratul reactiv de gardă, încălzirea fluxului de alimentare a reactorului de transalchilare și generarea de abur de medie presiune.

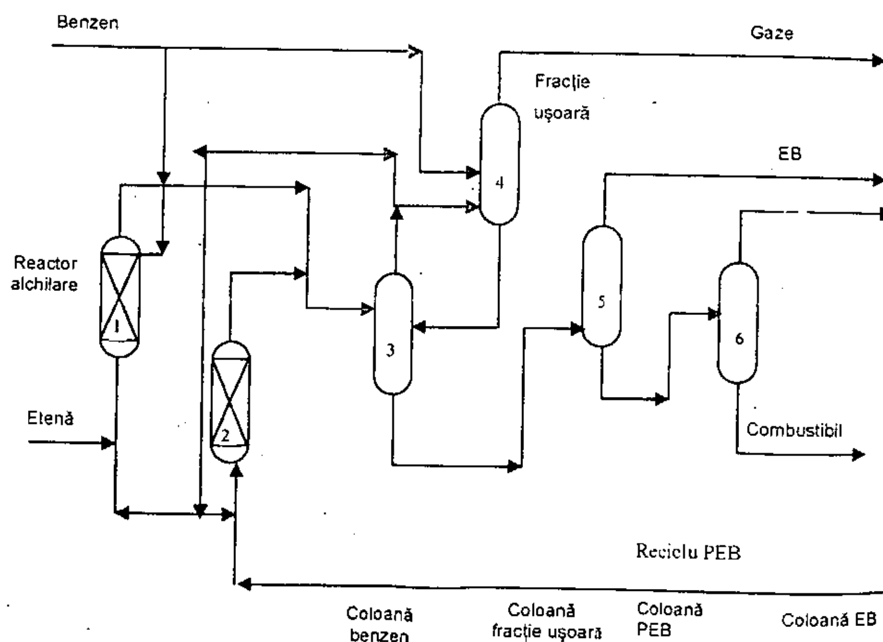


Fig. 2.7.4. Schema de flux a procedeului EB Max.

În reactorul 2 de transalchilare are loc conversia dietilbenzenilor și trietilbenzenilor în etilbenzen, reactor care este operat în regim izoterm și conține un singur strat de catalizator EB Max, destinat procesului de transalchilare.

Reactorul de transalchilare este alimentat cu un amestec de benzen și polialchilbenzen și încălzit până la temperatura de reacție cu ajutorul unui efluent, care provine din reacția de alchilare. Aproape jumătate din cantitatea de polialchilbezeni este convertită în etilbenzen, per trecere.

Sistemul de distilare se compune din 4 coloane; coloana 3 este destinată separării benzenului, care se recirculă la reactorul de alchilare și cel de transalchilare, coloana 4 este destinată separării fracțiunilor ușoare, în coloana 5 se separă produsul finit etilbenzenul, iar în ultima coloană 6, are loc separarea polialchilbenzenilor, care se recirculă la reactorul de transalchilare, de produși grei, care se folosesc drept combustibil lichid.

• *Calitatea materiilor prime*

Etena trebuie să fie grad polimerizare, cu o concentrație de minimum 99,9% vol. acetilenă, max. 5 ppm vol CO, max. 2 ppm vol. Sulf, max. 1 ppm vol., compuși cu azot, max. 0,1 ppm gr., alimentată la o presiune de 32–45 atm și la temperatura mediului ambiant.

Benzenul trebuie să aibă o concentrație de minimum 99,9% gr, toluen – max 400 ppmg sulf – max 1 ppmg, nearomatice – max 1000 ppmg congelare +5,39 °C<, limite de distilare 80,1 °C± 1 °C, greutate specifică: 0,882–0,886.

• **Calitatea etilbenzenului**

Produsul finit, etilbenzenul poate atinge o puritate de minimum 99,94%g cu un conținut de alte produse în limitele: benzen – 300 ppmg, toluen – 130 ppmg, omp-xileni – 5 ppmg, cumen – 60 ppmg, nearomatice – 75 ppmg.

• Consumul de materii prime

Etenă (100%)	0,280 kg/kg EB
Benzen (100%)	0,778 kg/kg EB

• Necesarul de catalizatori și chimicale

– catalizator de alchilare EB Max (pentru o producție de 240.000 t/an EB)	7 940 kg
– catalizator de transalchilare	5000 kg
– site moleculare	11.000 kg

Pentru o instalație de producere a etilbenzenului, cu o capacitate medie economică de 240.000 t/an EB este necesară o suprafață de cca. 9000 m^2 (120 m × 75 m), un necesar de personal de cca. 8 operatori pe schimb și o valoare de investiție de cca. 30 milioane USD, numai pentru instalația de etilbenzen.

2.7.4. VARIABILE DE PROCES

Principalele variabile ale procesului de alchilare a benzenului cu etena, în vederea obținerii etilbenzenului sunt [8; 9]:

- raportul benzen/etenă
- temperatura
- presiunea
- *Raportul benzen/etenă* este determinant pentru compoziția produselor la ieșirea din reactorul de alchilare. Reacția de alchilare fiind o reacție de echilibru; variația raportului celor doi reactanți modifică compoziția de echilibru și ca o consecință se poate optimiza producția de etilbenzen prin reglarea raportului benzen/etenă în reactorul de alchilare.

În general, creșterea raportului benzen/etenă conduce la creșterea proporției în etilbenzen, până la o valoare de 50% g în amestec. În practică se lucrează la rapoturi cuprinse între 3/1 și 5/1. La valori mai ridicate ale raportului B/E se obține creșterea proporției de polialchilbenzeni.

- *Temperatura* este un parametru important în reacția de alchilare în fază lichidă, creșterea acesteia conducând la creșterea vitezei de reacție, dar și la formarea de produși grei. În general se lucrează la temperaturi cuprinse între 80 °C și 130 °C, fiind legată și de modul de preluare a căldurii de reacție. În plus, temperatura influențează atât selectivitatea procesului cât și durata de funcționare a catalizatorului de alchilare.

- *Presiunea* influențează în mod indirect reacția de alchilare în fază lichidă. Presiuni ridicate permit operarea la temperaturi mai ridicate și deci creșterea vitezei de reacție în timp ce presiunea mai scăzută are avantajul că poate genera abur pe seama căldurii de reacție.

2.7.5. COMPARAȚIA PROCEDEELOR

- Consumul specific de materii prime la alchilarea benzenului, în diferite procedee, de-a lungul apariției și modernizării acestora, se prezintă astfel [3; 4]:

Procedeul	Etenă t/t EB	Benzen t/t EB
A. Procedee tradiționale		
A.1. Alchilare în faza lichidă		
1. Union Carbide	0,310	0,855
2. Scientific Design	0,273	0,760
3. Cdf Chemie Technip	0,268	0,760
4. Lummus – Monsanto	0,266	0,741
A.2. Alchilare în fază gazoasă		
1. UOP - Alkar	0,267	0,749
B. Procedee moderne		
1. EB Max – Mobil Badger	0,280	0,778

- Consumul specific de utilități

Procedeul	Abur t/t EB	Energie electrică kWh/t EB	Apă de răcire m³/t EB	Combustibil 10^3 kcal/t EB
A. Procedee tradiționale				
A.1. Alchilare în faza lichidă				
1. Union Carbide	(0,04)*	10	26	–
2. Scientific Design	0,82	9,2	82	–
3. Cdt Chemic Technip	1,13	6,4	60	–
4. Lummus - Monsanto	(1,03)*	31	17	443
A.2. Alchilare în fază gazoasă				
1. UOP - Alkar	(0,6)*	37,7	12,1	754
B. Procedee moderne				
1. EB Max – Mobil Badger	1,62	22	155	64

* *excedent*

România a dispus 3 instalații tehnologice pentru fabricarea etilbenzenului: una la Arpechim Pitești – 30.000 t/an, cea de-a doua la Petrotel – 50.000 t/an și cea de-a treia la Petromidia – 30.000 t/an, toate fiind demolate de noii proprietari: OMV, Lukoil și respectiv Rompetrol, după privatizarea unităților petrochimice.

Bibliografie

[1] C.D. Nenițescu, *Chimie Organică*, vol. 1, Editura Didactică și Pedagogică, 1980, București.
[2] Ion Velea și Gh. Ivănuș, *Monomeri de sinteză*, vol. 1, Editura Tehnică, 1989, București.
[3] V. Măcriș, *Ingineria derivaților etilenei și propilenei*, Vol.1, Derivații etilenei Editura Tehnică, 1984, București.
[4] Badger, *Ethybenzen – styrene technology proposal*, Aprilie 2008.
[5] A.S.Olah Editor, Friedel Crafts and related reaction New York Interscience Publishers, 1964.
[6] A.V.Topciev și alții, Reakția alkilirovania organiceskih soedinenii olefinam, Moscova, 1962.
[7] Shaw Stone Webster Inc, Ethylbenzen Technology Prospect – 2008.
[8] Gh. Ivănuș și alții, *Procedeu de obținere a etilbenzenului de mare puritate.* Brevet RO 110937 din 30 mai 1996.
[9] Gh. Ivănuș și alții, *Procedeu de obținere a etilbenzenului în Strat fluidizat* Brevet RO 110474 din 30 ianuarie 1996

2.8. Stiren

2.8.1. Scurtă introducere

Stirenul, cunoscut şi sub numele de vinilbenzen, îşi datorează denumirea după copacul stirax, din seva căruia (răşină benzoică) se poate extrage. Un conţinut scăzut de stiren se află în plante şi în diferite alimente cum sunt: fructe, zarzavaturi, nuci, băuturi şi carne.

Din cauză că molecula de stiren conţine o grupare vinilică cu dublă legătură, foarte reactivă, aceasta poate polimeriza uşor obţinându-se polimeri, cum sunt: polistiren, cauciuc SBR, copolimeri ABS, latex etc.

Principalul consumator al stirenului îl reprezintă polistirenul, responsabil de 2/3 din cererea de stiren din piaţa mondială.

Consumul de stiren al Europei de Vest a fost 5,5 milioane de tone în 2008 la o producţie de cca 5,9 milioane tone.

Principalii producători de stiren, din Europa se prezintă în tabelul 2.8.1 [2].

Tabelul 2.8.1

Producătorii de stiren

Compania	Locaţia	Capacitate 10^3
Atofina	Carling, Franţa	330
	Gonfreville, Franţa	390
BASF	Antwerp, Belgia	500
	Ludwigshafen, Germania	500
BP	Mari, Germania	550
Dow Chemical	Böhlen, Germania	350
	Terneuzen, Olanda (No)3	280
	Terneuzen, Olanda (No)4	500
DSM	Beek, Olanda	500
Dwory	Oswiecim, Polonia	27
Ellba	Moerdijk, Olanda	100
EniChem	Mantova, Italia	550
	Mantova, Italia	445
	Hythe, UK	180
Kaucuk	Kralupz, Cehia	60
Lukoil Neftochim	Burgas, Bulgaria	170
Repsol YPF	Puertollano, Spania	40
	Tarragona, Spania	160
Shell	Moerdijk, Olanda	340
		440

SOURCE: TECNON ORBICHEM

România a dispus de două instalaţii de fabricare a stirenului, la Arpechim: 30 000 t/an şi la Petrotel: 50 000 t/an, ambele demolate de OMV şi respectiv Lukoil, după privatizare.

2.8.2. TEHNOLOGII DE FABRICAŢIE

Stirenul se produce în prezent prin următoarele procedee:

1) dehidrogenarea etilbenzenului;

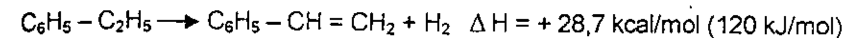
2) oxidarea etilbenzenului la hidroperoxid de etilbenzen care apoi reacţionează cu propena pentru a obţine α-feniletanol şi propenoxid. Alcoolul (α-fenil etanol) este apoi deshidratat la stiren;

3) recuperarea din benzinele de piroliză.

2.8.2.1. Dehidrogenarea etilbenzenului

• Termodinamica procesului de dehidrogenare

Valorile constantei de echilibru a reacţiei de dehidrogenare a etilbenzenului [1,8]



$$C_6H_5 - C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5 - CH = CH_2 + H_2 \quad \Delta H = +28{,}7 \text{ kcal/mol (120 kJ/mol)}$$

au fost calculate pe baza datelor termodionamice din tabelele 2.8.2 şi 2.8.3 şi sunt prezentate în tabelul 2.8.4. Concentraţiile de echilibru, la presiunea atmosferică şi la diferite temperaturi sunt date în figura 2.8.1, iar variaţia raportului stiren: etilbenzen pentru diferite temperaturi în funcţie de presiunea parţială a hidrogenului este reprezentată în figura 2.8.2.

Tabelul 2.8.2

Datele termodinamice pentru etilbenzen şi stiren la 298,16 K

Componenta	Starea de agregare	$\Delta H^0_{c298,16}$ 1) [kcal/mol]	$\Delta H^0_{c298,16}$ 2) [kcal/mol]	$\Delta S^0_{f298,16}$ 3) [kcal/grd]	$\Delta F^0_{f298,16}$ 4) [kcal/mol]
Etil-benzen	Lichid	1091,03 ± 0,17	–2,98 ± 0,20	–106,08	28,61
Etil-benzen	Gaz	1101,13 ± 0,17	7,12 ± 0,20	–80,79	31,21
Stiren	Lichid	1050,40 ± 0,20	24,72 ± 0,20	–78,94	48,25
Stiren	Gaz	1060,90 ± 0,20	35,22 ± 0,25	–53,24	51,09

1) $\Delta H^0_{c298,16}$ reprezintă căldura degajată prin combustia hidrocarburii cu oxigen gazos cu formare de CO_2 gazos şi apă lichidă la 25 °C şi presiune constantă;

2) $\Delta H^0_{f298,16}$ reprezintă creşterea conţinutului caloric pentru procesul de formare a hidrocarburii din elemente la 25 °C;

3) $\Delta S^0_{f298,16}$ reprezintă creşterea entropiei pentru procesul de formare a hidrocarburii din elemente la 25 °C;

4) $\Delta F^0_{f298,16}$ reprezintă creşterea energiei libere pentru procesul de formare a hidrocarburii din elemente la 25 °C.

Tabelul 2.8.3

Valorile ΔH_f^0 şi ΔF_f^0 pentru etilbenzen şi stiren la diverse temperaturi

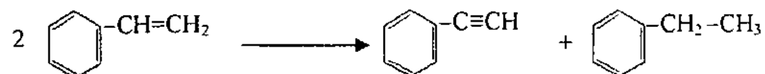
Temperatura [°C]	Etilbenzen		Stiren	
	ΔH_f^0 [kcal/mol]	ΔF_f^0 [kcal/mol]	ΔH_f^0 [kcal/mol]	ΔF_f^0 [kcal/mol]
25	7,120	31,208	35,22	51,10
27	7,063	31,357	35,19	51,20
127	5,218	34,741	33,83	56,74
227	3,699	48,544	32,72	62,61
327	2,488	57,646	31,81	68,67
427	1,529	66,921	31,08	74,87
527	0,798	76,302	30,51	81,16
627	0,266	85,779	30,09	87,53
727	–0,061	95,303	29,83	93,92
827	–0,230	104,840	29,69	100,23
927	–0,080	114,390	29,63	101,77
1027	–0,260	123,950	29,61	113,19
1127	–0,180	133,480	29,63	119,60
1227	–0,050	143,020	29,68	126,03

Tabelul 2.8.4

Valorile constantei de echilibru (calculate) pentru dehidrogenarea în etilbenzen la stiren

Temperatura [°C]	ΔH^0 [kcal/mol]	ΔF^0 [kcal/mol]	lg K_p	K_p[at]
25	28,100	19,892	–14,5836	$2,61 \cdot 10^{-15}$
27	28,107	19,843	–14,4522	$3,53 \cdot 10^{-15}$
127	28,612	16,999	–9,2891	$5,14 \cdot 16^{-10}$
227	29,021	14,066	–6,1477	$7,12 \cdot 10^{-7}$
327	29,322	11,024	–4,0160	$9,65 \cdot 10^{-5}$
427	29,551	7,949	–2,4817	$3,30 \cdot 10^{-3}$
527	29,712	4,858	–1,3269	$4,71 \cdot 10^{-2}$
627	29,824	1,751	–0,4252	$3,75 \cdot 10^{-1}$
727	29,891	–1,383	–0,3022	$2,00 \cdot 10^{0}$
827	29,920	–4,510	0,8961	$7,87 \cdot 10^{0}$
927	29,910	–7,620	1,3877	$2,44 \cdot 10^{1}$
1027	29,870	–10,760	1,8090	$6,44 \cdot 10^{1}$
1127	29,810	–13,880	2,1667	$1,46 \cdot 10^{2}$
1227	29,730	–16,990	2,4752	$2,99 \cdot 10^{2}$

Reacţia de dehidrogenare a etilbenzenului poate fi însoţită de formarea fenilacetilenei prin dehidrogenarea stirenului sau prin disproporţionarea a două molecule de stiren după reacţia:



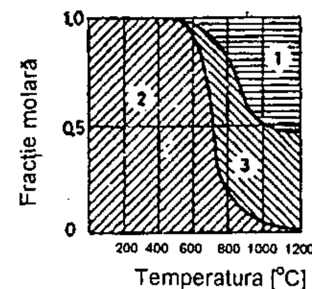


Fig. 2.8.1. Concentraţiile de echilibru şi sistemul etilbenzen-stiren-hidrogen la diferite temperaturi şi presiune atmosferică: 1 – stiren; 2 – etilbenzen; 3 – hidrogen.

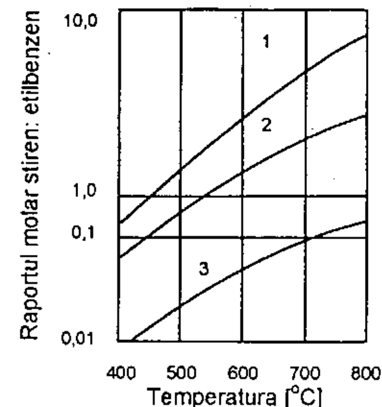
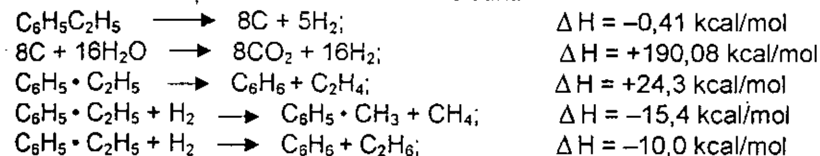


Fig. 2.8.2. Variaţia raportului molar stiren: etilbenzen în funcţie de presiunea parţială a hidrogenului: 1 – 0,01 atm; 2 – 0,1 atm; 3 – 1,0 atm.

Alte reacţii secundare care au loc sunt:



$C_6H_5C_2H_5 \longrightarrow 8C + 5H_2$; $\Delta H = -0,41$ kcal/mol

$8C + 16H_2O \longrightarrow 8CO_2 + 16H_2$; $\Delta H = +190,08$ kcal/mol

$C_6H_5 \cdot C_2H_5 \longrightarrow C_6H_6 + C_2H_4$; $\Delta H = +24,3$ kcal/mol

$C_6H_5 \cdot C_2H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_3 + CH_4$; $\Delta H = -15,4$ kcal/mol

$C_6H_5 \cdot C_2H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + C_2H_6$; $\Delta H = -10,0$ kcal/mol

Prin reacţii radicalice se mai formează circa 0,1% izopropilbenzen şi α-metilstiren (calculat faţă de stirenul produs) şi urme de butilbenzen. Se formează, de asemenea, circa 0,7% hidrocarburi cu temperatură de fierbere înaltă: difeniletan, stilben etc.

Ca urmare a reacţiilor secundare, căldura efectivă consumată de reacţie este de 33,2 kcal/mol stiren (130 kJ/mol).

• **Catalizatori de dehidrogenare.** Stirenul poate fi obţinut prin dehidrogenare termică (omogenă) a vaporilor de etilbenzen la 500–800 °C, însă pe lângă stiren se formează cantităţi mari de produse secundare (benzen, etenă, metan, toluen şi polimeri) care pot fi micşorate, conducând reacţia de dehidrogenare în prezenţa catalizatorilor selectivi. De obicei se dehidrogenează etilbenzen în prezenţă de diluant inert pentru micşorarea presiunii parţiale a etilbenzenului, ceea ce favorizează reacţia de dehidrogenare şi micşorează depunerile de cărbune pe catalizator în timpul reacţiei. Ca diluanţi se pot folosi bioxidul de carbon, benzenul, azotul, metanul. Industrial se utilizează vapori de apă care în acelaşi timp regenerează catalizatorul, prin formarea gazului de apă cu cocsul depus pe

catalizator. Raportul hidrocarbură: abur variază în funcție de tipul reactoarelor de dehidrogenare de la 1:1,2, pentru reactoarele izoterme, la 1:2,6 pentru reactoarele adiabatice [1; 7].

Primii catalizatori utilizați industrial au fost amestecuri de oxizi metalici greu reductibili, de exemplu: 50% ZnO, 40% Al_2O_3 și 10% CaO cu care se obțineau selectivități de 80%.

Ulterior s-a preparat un catalizator autoregenerativ, pe bază de oxid de zinc, cu compoziția 77,5% ZnO, 7,5% Al_2O_3, 4,7% CaO, 4,7% MgO, 2,8% K_2SO_4, 2,8% K_2CrO_4. Componenta de bază a acestui catalizator este oxidul de zinc, oxidul de aluminiu fiind un activator.

Absența sau cantitățile prea mici de oxid de aluminiu determină temperaturi de reacție înalte, iar cantitățile prea mari favorizează reacțiile secundare.

Oxidul de calciu este necesar pentru catalizarea reacției de oxidare a cărbunelui depus pe catalizator.

O bazicitate mai mare a catalizatorului este avantajoasă și se realizează cu adaosuri de săruri de potasiu (K_2SO_4 și K_2CrO_4). Acesta din urmă se descompune în condițiile reacției în K_2O și Cr_2O_3, ceea ce implică o creștere a bazicității catalizatorului și o activare a acestuia.

Pentru dehidrogenarea etilbenzenului se poate utiliza cu rezultate bune și oxidul de fier, fără suport, cu carbonat de potasiu drept promptor. Industrial se utilizează un catalizator cu compoziția: 90% Fe_2O_3, 4% Cr_2O_3 și 6% K_2CO_3, care la raporturi abur: hidrocarbură relativ mari nu mai necesită regenerare.

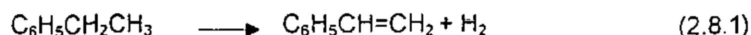
Acest avantaj a dus la înlocuirea catalizatorului cu suport de oxid de magneziu. Pe acești catalizatori se obțin 170 g stiren/ l catalizator • h.

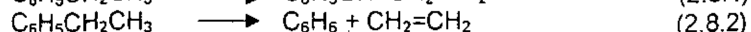
Catalizatorul cunoscut sub denumirea de K-12 este utilizat cu rezultate bune la dehidrogenarea izopropilbenzenului și etilbenzenului și prezintă cicluri de funcționare de 22 h urmate de 2 h de regenerare.

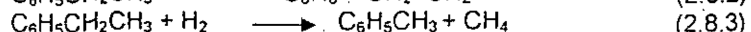
Pentru mărirea suprafeței catalizatorilor, în procesul de fabricare al acestora se introduc 10 - 12% substanțe care se descompun în timpul calcinării: polimeri formaldehidici, complecși de uree ca $Zn[CO(NH_2)_2]2S04$, $Zn[CO(NH_2)_2]_2{\cdot}(OH)_2$, $Cr[CO(NH_2)_2]6{\cdot}(Cr_2O_7)_3$. Catalizatorii rezultați permit o dublare a încărcării reactorului, gazele de reacție circulând în reactor cu o viteză de 5 m/s; dar se lucrează în acest caz la o temperatură cu 20 – 30 °C mai înaltă, pentru a menține conversia; ca urmare a unei cracări mai avansate a etilbenzenului, randamentul în stiren scade cu 1%.

• **Cinetica dehidrogenării etilbenzenului la stiren.** Studii amănunțite ale reacției de dehidrogenare sunt cuprinse în literatura de specialitate [1].

Simplificând procesul catalitic, în principal la reacțiile de dehidrogenare, dezalchilare și demetanizare, obținem:


$C_6H_5CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2$ (2.8.1)


$C_6H_5CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + CH_2{=}CH_2$ (2.8.2)


$C_6H_5CH_2CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4$ (2.8.3)

ecuația vitezei de reacție de dehidrogenare stabilită pe un catalizator cu regenerare frecventă este:

$$\frac{d(St)}{dW} = k_1\left(P_{EB} - \frac{P_{St}P_{H_2}}{K_1}\right) \qquad (2.8.4)$$

în care: St este cantitatea de stiren produs, kmol/h; W– cantitatea de catalizator, kg; K_1 – constanta de echilibru pentru formarea stirenului; k_1 – constanta de viteză pentru reacția de formare a stirenului, kmol/h•at•kg catalizator; P_{EB} – presiunea parțială a etilbenzenului, atm; P_{St} – presiunea parțială a stirenului, atm; P_{H_2} - presiunea parțială a hidrogenului, atm.

Prin integrarea ecuației de viteza se obține expresia:

$$\int_0^x \frac{(Y'+x)^2\,dx}{(Y'^2-x^2)K_1-(Y'x)^2P} = \int_0^x \Phi_1 dx = k_1C_1L; \quad C_1 = \frac{P_\rho A}{n_0K_1} \qquad (2.8.5)$$

în care x este fracția de etilbenzen transformat în stiren; Φ – fracția care multiplică pe dx; Y' – randamentul, %; L – înălțimea stratului de catalizator, m; n_0 – debitul de etilbenzen, kmol/h; P – presiunea totală, atm; ρ – densitatea aparentă a catalizatorului, kg/m^3; A – aria secțiunii transversale a stratului de catalizator, m^2. Pentru calculul înălțimii stratului de catalizator L, integrarea se poate efectua și grafic folosind diagrama conversie x funcție de randament Y', obținută pe bază datelor experimentale (fig. 2.8.3); rezultatele sunt reprezentate în figura 2.8.4.

Din ecuația dreptei rezultă pentru constanta de viteză a reacției de dehidrogenare relația:

$$\lg k_1 = -\frac{11\,370}{4{,}575\,T} + 0{,}883 \qquad (2.8.6)$$

În mod analog, pentru determinarea constantei de viteză pentru reacția de dezalchilare (2) s-a pornit de la ecuația:

$$\frac{d(Bz)}{dW} = k_2P_{EB} \qquad (2.8.7)$$

(Bz) fiind cantitatea de benzen, pusă sub forma:

$$\int_0^y \left(\frac{Y' + x}{Y' - x}\right) dy = \int_0^y \Phi_2\ dy = k_2C_2L \qquad (2.8.8)$$

în care:

$$C_2 = \frac{P_\rho A}{n_0}$$

iar x - fracția de etilbenzen transformat în benzen.

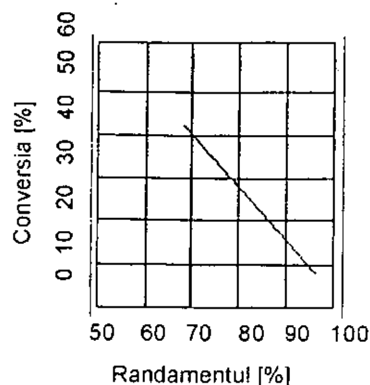


Fig. 2.8.3. Variația conversiei etilbenzenului în funcție de randament pentru catalizator autoregenerator.

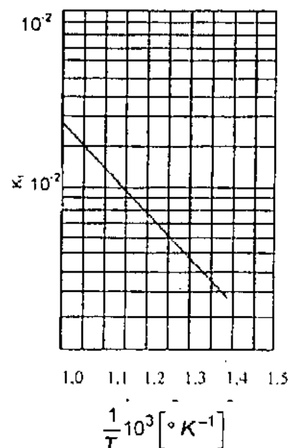


Fig. 2.8.4. Variația constantei de viteză a reacției de formare a stirenului cu catalizator autoregenerator, în funcție de temperatură.

În mod asemănător se obțin datele privind formarea toluenului pornind de la ecuațiile:

$$\frac{d(Tol)}{dW} = k_3 \Phi_{EB} P_{H_2} \tag{2.8.9}$$

$$\int_0^z \frac{(Y' + x)^2}{(Y' - x)(Y'x)}\, dz = \int_0^z \Phi_3 dz = k_3 C_3 L \tag{2.8.10}$$

$$C_3 = \frac{P^2 \rho \;\; A}{n_0}$$

Ecuația constantei vitezei de reacție este:

$$\lg \; k_3 = -\frac{21\;800}{4\;575 \;\; T} + 2{,}78 \tag{2.8.11}$$

În cazul unui catalizator autoregenerativ în prezența unei cantități apreciabile de abur, determinarea ecuațiilor cinetice este mai dificilă, deoarece se efectuează în condiții adiabatice, iar la trecerea prin stratul catalitic are loc o cădere considerabilă de temperatură.

Pentru simplificare se consideră că stirenul este singurul produs de reacție al cărei echilibru este dat de relația:

$$K_1 = \frac{x^2 P}{(1-x)(1+x+r)} \tag{2.8.12}$$

r fiind raportul molar abur: etilbenzen în alimentare.

Conversiile reale la echilibru sunt mai mici din cauza reacțiilor secundare și formării hidrogenului în urma arderii cocsului depus pe catalizator.

Variația conversiei în lungul stratului de catalizator este dată de ecuația:

$$\frac{\Delta x}{\Delta L} = k_4 C_4 \left[\frac{(Y' - x)}{Y'} - \frac{N_0 P}{k_1} \cdot \frac{x^2 r_{H_2}}{Y'}\right]_m \tag{2.8.13}$$

$$C_4 = \frac{N_0 P_m \rho \;\; A}{n_0} \tag{2.8.14}$$

în care: k_1 este constanta vitezei reacției de formare a stirenului, kmol/h·at·kg catalizator; N_0 – fracția molară de etilbenzen intrat în reactor; r_{H_2} – kmol de hidrogen produs pe kmol de etilbenzen consumat; P_m – presiunea totală medie pe înălțimea ΔL a reactorului.

Pentru constanta de viteză s-a determinat relația:

$$\lg \; k_4 = -\frac{4\;770}{T} + 4{,}10 \tag{2.8.15}$$

Ecuațiile menționate permit dimensionarea reactorului industrial și determinarea condițiilor optime de temperatură, raport abur: etilbenzen, conversie.

Date pentru o altă interpretare a cineticii dehidrogenării etilbenzenului s-au cules, în intervalul de temperaturi 520–560 °C, în prezența unui catalizator format dintr-un amestec de oxizi metalici; viteza de reacție s-a determinat după cantitatea de stiren formată, observându-se o bună corelație cu cantitatea de hidrogen degajată. Interpretarea cantitativă a cineticii reacțiilor catalitice monomoleculare a avut ca bază modelul introdus de Balandin, care presupune existența unei corespondențe structurale între moleculele reactanților și rețeaua cristalină a catalizatorului. Reacția este precedată de un echilibru de adsorbție a reactantului și un sistem de două sau trei centre active adiacente, într-o configurație geometrică care favorizează legarea dintre grupul reactant și catalizator.

Din datele experimentale s-au calculat constantele de viteză ale reacției, presupusă de ordinul 1:

$$k = 2{,}303(Z_2 + Z_3)\;\; A_1 \lg\frac{A_1}{A_1 - m} - m(Z_2 + Z_3 - 1) \tag{2.8.16}$$

în care: Z_2 şi Z_3 sunt coeficienţii relativi de adsorbţie ai produselor de reacţie (stiren şi hidrogen); A_1 este debitul de substanţă trecută peste catalizator în unitatea de timp; m - cantitatea de produs rezultat.

Pentru determinarea coeficienţilor relativi de adsorbţie ai produselor de reacţie – stiren şi hidrogen – au fost determinate, în condiţii similare, vitezele de dehidrogenare ale amestecurilor binare etilbenzen-stiren şi etilbenzen-hidrogen, valorile numerice ale coeficienţilor relativi de adsorbţie calculându-se cu formula:

$$Z = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1} \qquad (2.8.17)$$

în care: m_0 şi m reprezintă cantitatea de produs de reacţie format la trecerea substanţei şi a unui amestec conţinând p procente substanţă şi produsul de reacţie pentru care se determină Z.

După cum se vede din tabelul 2.8.5 coeficienţii relativi de adsorbţie ai stirenului variază de la 4,8 la 520 °C, la 1,5 la 550 °C. S-a constatat că coeficientul relativ de adsorbţie a hidrogenului nu se modifică cu temperatura şi este egal cu 0,7.

Constantele de viteză calculate pe baza datelor experimentale, conform ecuaţiei (2.8.17), sunt date în tabelul 2.8.6.

Tabelul 2.8.5

Coeficienţii relativi de adsorbţie ai amestecului etilbenzen-stiren (19,5% stiren)

Temperatura [°C]	m_0	m	Z
520	5,4	2,5	4,8
530	8,0	4,3	3,4
540	11,5	7,4	2,3
550	15,0	11,0	1,5

Tabelul 2.8.6

Constanta de viteză a reacţiei de dehidrogenare a etilbenzenului şi funcţiile termodinamice ale dislocării prin adsorbţie a etilbenzenului, de stiren

Temperatura [°C]	k · 10^2 [g/mol·min]	ΔF [cal / mol]	ΔH [cal / mol]	ΔS [cal / mol]
520	0,292	2 465		44,5
530	0,370	1 950	32,8	43,2
540	0,512	1 344		42,0
545	0,780	715,8		40,7

Energia de activare calculată din constantele de viteză a reacţiei a fost găsită de 36,1 kcal/mol (150 kJ/mol) şi factorul preexponenţial lg k_0 = 7,42.

Pe baza coeficienţilor de adsorbţie stabiliţi s-au calculat variaţiile energiei libere ΔF, a entalpiei ΔH şi a entropiei ΔS, dislocării prin adsorbţie.

Unele studii [1] admit pentru interpretarea cantitativă a cineticii dehidrogenării etilbenzenului modelul Balandin, şi stabilesc, pentru viteza de reacţie a dehidrogenării etilbenzenului în intervalul 490–520 °C, următoarea ecuaţie:

$$r = k_0 \frac{P_r}{\sum_i P_i Z_i} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

în care: P_r este presiunea parţială a reactantului; P_i – presiunea parţială a substanţei i, care participă la reacţie; ΔE – variaţia energiei de activare; Z_i – raportul k_i / k_r între constantele de echilibru de adsorbţie ale substanţei şi ale reactantului.

Experienţele efectuate pentru verificarea influenţei vaporilor de apă asupra vitezei de reacţie au arătat că viteza de dehidrogenare de la o anumită limită practic nu depinde de presiunea parţială a etilbenzenului, raportul $k_{H_2O} / k_{hidrocarbura} = Z_{H_2O}$ este practic nul, ceea ce arată că apa la temperatura de reacţie nu este adsorbită pe centrele active ale catalizatorului.

Hidrogenul nu influenţează viteza de reacţie. Adsorbţia pe centrele active are loc competitiv între etilbenzen şi stirenul produs în reacţie. Fenomenul este pus în evidenţă alimentându-se reactorul de dehidrogenare cu amestecuri cu conţinut variabil de stiren. Rezultatele sunt date în tabelul 2.8.7. În tabelul 2.8.8 sunt date valorile lui Z, aplicând relaţia (2.8.17), considerâd probele cu un conţinut în produs al reacţiei < 15%, pentru a fi cât mai departe de condiţiile de echilibru.

Din examinarea datelor din tabele rezultă că micşorarea vitezei se datorează tendinţei stirenului de a se adsorbi pe centrele active.

Valoarea energiei de activare de 43,12 kcal/mol, determinată de Carra este superioară celei de 36,1 kcal/mol determinată de Balandin, pentru catalizatorii pe bază de oxid de fier, energia legăturilor de adsorbţie fiind inferioară celei corespunzătoare pentru catalizatorii pe bază de oxid de crom, folosiţi de Carra.

Tabelul 2.8.7

Viteza de dehidrogenare a etilbenzenului

Temperatura [°C]	Stiren în alimentare [%]	Viteza de reacţie $r \cdot 10^6 \frac{mol \cdot reactanti}{g \cdot min}$
515,5	0	10,0
516,0	12,23	5,17
515,0	3,87	8,23
516,0	30,25	2,21

Tabelul 2.8.7 (continuare)

510,5	3,75	7,77
510,5	0	9,11
510,5	11,93	4,65
510,0	29,45	1,92
505,0	0	7,15
505,0	29,85	1,80
504,5	12,13	4,03
505,0	3,95	6,38
495,0	0	5,30
496,0	3,97	4,31
495,0	29,85	1,30
485,0	12,13	2,76

Tabelul 2.8.8

Coeficienţi de adsorţie relativă

Temperatura [°C]	Z_i	
	$\frac{\alpha - metil - stiren}{izopropil - benzen}$	$\frac{stiren}{etil - benzen}$
495	4,26	6,11
505	2,85	4,31
510	1,87	5,76
515	1,75	6,03

2.8.2.2. Procedee de dehidrogenare a etilbenzenului

• PROCEDEUL CLASIC DE DEHIDROGENARE

Dehidrogenarea etilbenzenului la stiren este realizată industrial în reactoare cu catalizator în strat fix, care funcţionează în regim adiabatic sau izoterm.

Cele două tipuri de reactoare diferă prin maniera de aducere a căldurii în zona de reacţie, ţinând seama de faptul că atât etilbenzenul cât şi stirenul suferă procese de descompunere termică la temperaturi mai mari de 610 °C, dar că operarea reactorului la temperaturi apropiate de această valoare conduce la conversii optime ale etilbenzenului.

În reactorul adiabatic, singura sursă de căldură o constituie aburul supraîncălzit, cu care se amestecă etilbenzenul, înainte de a veni în contact cu catalizatorul; temperatura de intrare a amestecului în reactor este de cea 630 °C, realizându-se randamente între 88–91%, în stiren.

În reactorul izoterm, căldura este asigurată indirect prin intermediul unui fascicul tubular, realizându-se o temperatură mai uniformă a stratului de catalizator, în limitele 580–610 °C şi randamente de 92–94% (la 40% conversie), adică cu cca. 3% randamente în stiren mai bune decât în cazul reactorului adiabatic.

De menţionat este însă faptul că reactoarele izoterme sunt mai costisitoare decât reactoarele adiabatice.

Etilbenzenul supus dehidrogenării trebuie să aibă o puritate mare, neadmiţându-se un conţinut de peste 0,2% xileni, în cazul în care se obţine prin separare din fracţiunile xilenice, sau de peste 0,04% dietilbenzen, în cazul în care se obţine prin alchilare; acesta din urmă se dehidrogenează la divinilbenzen, care polimerizează foarte repede formând polimeri insolubili şi îngreunând mult exploatarea. Benzenul conţinut în etilbenzen nu influenţează reacţia de dehidrogenare, uneori fiind citată folosirea sa ca diluant în locul vaporilor de apă.

În procesul adiabatic, amestecul de etilbenzen proaspăt şi etilbenzen recirculat din instalaţia de separare a stirenului este preîncălzit pînă la 85 °C, prin preluarea căldurii apei provenite din condensarea aburului tehnologic, şi evaporat în prezenţa de abur (circa 10% din aburul total circulat) la o temperatură mai joasă de 106 °C. Schema tehnologică a procesului este reprezentată în figura 2.8.5. Cantitatea de căldura necesară evaporării este cedată de gazele de reacţie.

În continuare, vaporii de etilbenzen se supraîncălzesc de la 150 °C, după care împreună cu aburul supraîncălzit separat la 723 °C intră în reactorul de dehidrogenare.

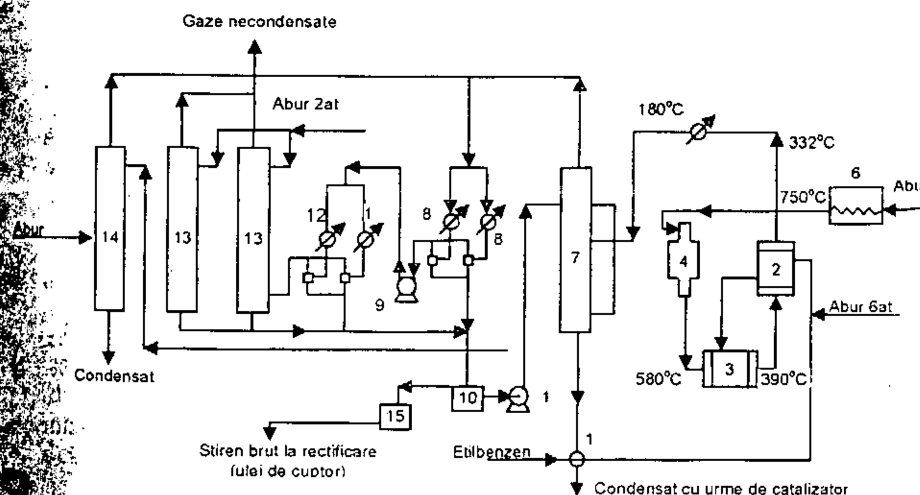


Fig. 2.8.5. Schema tehnologică a instalaţiei de dehidrogenare a etilbenzenului: 1, 2, 3, 8, 12 – schimbătoare de căldură; 4 – reactor adiabatic; 5 – recuperator de căldură, 6 – cuptor pentru supraîncălzirea aburului; 7 – coloană; 9 – suflantă; 10 – rezervor; 11 – pompă, 13 – coloane de absorbţie cu cărbune activ; 14 – coloană de desorbţie; 15 – rezervor pentru stiren brut.

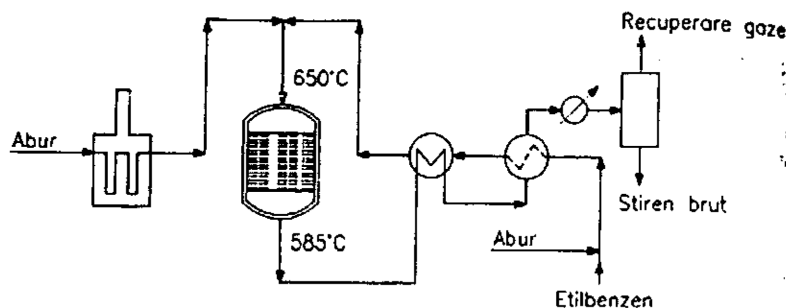


Fig. 2.8.6. Reactor adiabatic pentru fabricarea stirenului.

Reglarea temperaturii amestecului etilbenzen-abur la intrarea în reactor se realizează în modul următor:

- la depăşiri de temperatură: prin admisia de abur de 6 atm la intrarea în reactor se readuce temperatura la normal;
- la scăderi de temperatură: se măreşte temperatura aburului supraîncălzit

La ieşirea din reactor, produsele de reacţie au o temperatură de 465–580 °C, căldura acestora fiind preluată în supraîncălzitor şi evaporatorul de etilbenzen. După supraîncălzitor temperatura gazelor de reacţie este de 396 °C, iar după evaporator de 332 °C.

O parte din entalpia corespunzătoare acestei temperaturi este recuperată pentru obţinerea aburului de 6 atm, în cazanul recuperator.

Răcirea în continuare şi separarea prafului de catalizator antrenat se realizează prin contact direct cu apă, până la atingerea temperaturii de 105 °C.

Gazele de reacţie rezultate de la contactarea cu apă se condensează prin răcire indirectă, iar cele care nu au condensat sunt comprimate la 2 atm cu ajutorul suflantei şi trecute în condensatoare cu solă.

Din gazele reziduale se adsorb hidrocarburile (benzen, toluen, stiren, etilbenzen) pe cărbune activ.

Condensatul este decantat. Faza de hidrocarburi conţine 37,0% stiren, 61,1% etilbenzen, 1,1% toluen, 0,6% benzen şi 0,2% polimeri.

În figura 2.8.6 este reprezentat un reactor de dehidrogenare adiabatic. Randamentul dehidrogenării este de peste 90% la conversii de 35–40%. Viaţa catalizatorului poate să depăşească un an.

Procesul izoterm reprezentat în figura 2.8.7 foloseşte un reactor multitubular, încălzit din exterior cu gaze de combustie, recirculate de către un ventilator.

Etilbenzenul, împreună cu vapori de apă de 4 atm, se evaporă la 210 °C şi apoi se preîncălzesc succesiv la 540–555 °C, temperatură cu care intră în reactor. Produsele de reacţie părăsesc reactorul la 585–595 °C şi se răcesc la 320–360 °C într-un schimbător de căldură. În continuare se condensează şi se separă o fază lichidă, care trece la prelucrare ulterioară, şi o fază gazoasă folosită drept combustibil. Gazele de combustie intră în spaţiul reactorului cu 700 °C şi-l părăsesc cu 620 °C.

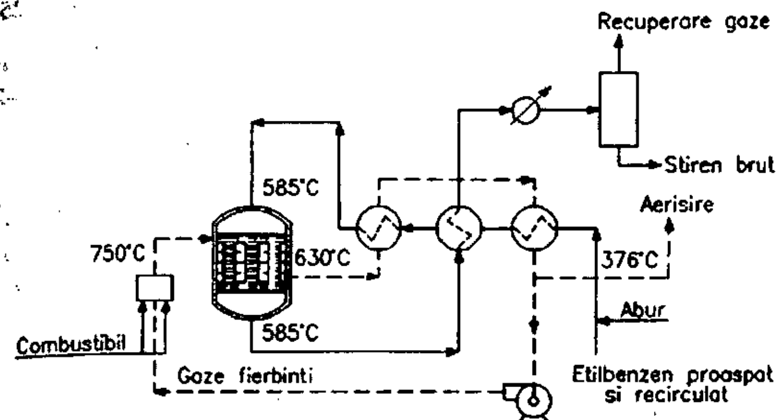


Fig. 2.8.7. Reactor izoterm pentru fabricarea stirenului.

Separarea stirenului

Temperaturile de fierbere foarte apropiate ale etilbenzenului (136 °C) şi stirenului (145,2 °C) impun un număr mare de talere pentru realizarea separării şi implicit o cădere totală de presiune mare, ca sumă a căderilor de presiune pe fiecare taler, deci o temperatură înaltă la baza coloanelor.

Pentru separarea etilbenzenului de stiren, sunt necesare aproximativ 75 de talere practice şi considerând pierderea de presiune pe un taler de 4–5 mm Hg se ajunge în baza coloanei la o suprapresiune de minimum 300 mm Hg.

Separarea prin rectificare la presiune atmosferică nu este posibilă, deoarece la 100°C, într-o oră, polimerizează 4% din stiren, iar la 130 °C circa 50 %.

La această dificultate trebuie adăugate în primul rînd condiţiile de înaltă puritate impuse stirenului pentru polimerizare şi în al doilea rând necesitatea recuperării benzenului şi toluenului la un grad de puritate care să permită recircularea benzenului la alchilare şi folosirea toluenului la nitrare.

Pentru micşorarea pericolului de polimerizare a stirenului se aplică distilarea la presiuni remanente cât mai joase: de exemplu la 30 mm Hg în prezenţa inhibitorilor (sulf, *p*-terţ-butil-pirocatechina), temperatura de fierbere este de numai 54 °C, polimerizând mai puţin de 0,1% stiren/h.

În figura 2.8.8 este reprezentată schema tehnologică a procesului de separare a stirenului obţinut prin dehidrogenarea etilbenzenului.

Din stirenul brut, care a percolat printr-un vas cu sulf pentru a dizolva o cantitate suficientă ca să inhibe polimerizarea, se separă în primul rând benzenul şi toluenul pe o coloană de 30 de talere, la 56 °C la vârf şi 96 °C la bază, 175 mm Hg presiune remanentă şi la un reflux de 12 : 1.

Din produsul de vârf se separă, prin rectificare la presiune atmosferică benzenul pe o coloană de 40 de talere şi raţie de reflux 3:1, cu un conţinut de 0,1% toluen şi toluenul care distilă în interval de 1 °C pe o coloană de 35 de talere.

Din produsul de bază al primei coloane se separă etilbenzenul de stiren şi de produse cu temperaturi de fierbere mai înalte; separarea etilbenzenului este operaţia cea mai grea din întregul proces de fracţionare, necesitând 70–75 talere practice repartizate pe două coloane, lucrând la o presiune remanentă de 20–30 mm Hg, ceea ce asigură posibilitatea micşorării temperaturii la bază, la 90 °C. Pentru a evită supraîncălzirile locale, în fierbătoarele acestor coloane se menţine un nivel foarte scăzut de lichid, iar pentru a evita polimerizarea stirenului în refluxul coloanei de separare a etilbenzenului se introduce sulf.

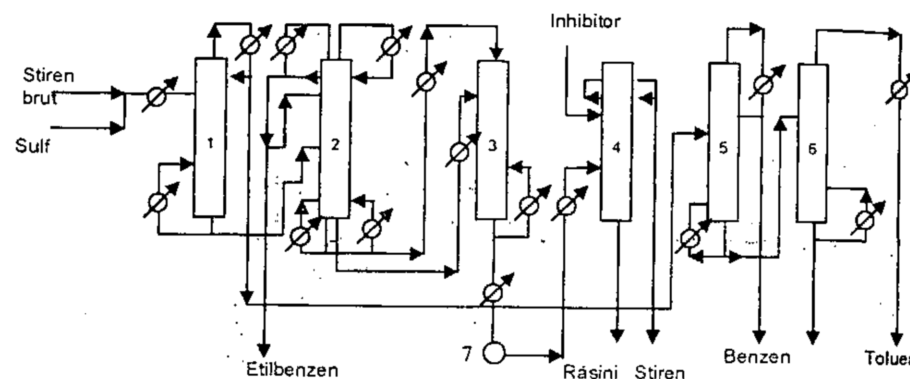


Fig. 2.8.8. Schema tehnologică a instalaţiei de rectificare a stirenului:
1 – coloană de separare a benzenului şi a toluenului; 2, 3 – coloane de separare a etilbenzenului; 4 – coloană de rectificare a stirenului; 5 – coloană pentru separarea benzenului; 6 – coloană pentru separarea toluenului; 7 – rezervor.

Etilbenzenul separat la vârful primei coloane conţine aproximativ 1% stiren şi se poate recircula la dehidrogenare.

Produsul de bază care conţine stiren se răceşte pentru prevenirea polimerizării şi se depozitează sub o presiune remanentă de 35 mm Hg.

Pentru separarea finală a stirenului de răşini şi de sulf sunt prevăzute două coloane cu funcţionare periodică, ceea ce permite o elasticitate tehnologică mare. Raţia de reflux poate varia în limite largi, în funcţie de puritatea urmărită, fiind reglată automat cu ajutorul analizoarelor de spectru în infraroşu.

Pentru inhibarea polimerizării se adaugă în refluxul introdus în coloană un inhibitor (de exemplu soluţie de 0,0005% p-terţ-butil-pirocatechină) în stiren.

Pentru stirenul necesar obţinerii cauciucului butadien-stirenic se impun condiţii de puritate mai puţin severe. S-au folosit pentru separare coloane cu clopote cositorite în interior, în scopul evitării polimerizării iniţiate de fier.

Într-o altă variantă, din produsele de dehidrogenare se separă prin distilare sub vid benzenul, toluenul şi cea mai mare parte din etilbenzen; produsul de bază al coloanei respective este supus unei noi rectificări pentru îndepărtarea completă a etilbenzenului şi este introdus în coloana de rectificare a stirenului.

Din produsul de vârf al primei coloane se separă prin distilare, la presiune atmosferică, benzenul şi toluenul de etilbenzen.

În tabelul 2.8.9 sunt date principalele condiţii de lucru şi caracteristici ale coloanelor de separare a stirenului corespunzătoare acestei scheme [4].

Dezinhibarea stirenului se realizează prin rectificare în coloane cu umplutură. Alimentarea coloanei se face continuu, iar eliminarea reziduului, periodic.

Tabelul 2.8.9

Conditiile de lucru ale principalelor coloane de separare a stirenului

Parametrul	Coloana						
	1		2		4		5
Numărul de talere	45	45	28	25	20	10	60
Talerele de alimentare	18	–	15	–	10	–	–
Distanţa dintre talere	0,4	–	0,4	–	0,3	–	–
Raţia de reflux	4 :1	4,5 :1	8 :1	10 :1	5 :1	0,75	10 :1
Diametrul coloanei	1,8	–	1,5	–	1,2	–	–
Conţinutul în stiren la intrare, %	–	40	–	80	–	100	1
Conţinutul în stiren în distilat, %	–	0,5–1	–	35–40	–	99,3	0
Conţinutul în stiren în produsul de bază, %	–	80	–	~100	–	50	1
Presiunea remanentă, mm Hg:							
– vârf	25	30	15	30	10	30	760
– bază	175	210	75	120	50	75	900
Temperatura, °C							
– vârf	45	35	35	40	35	40	100
– bază	100	92	85	85	85	80	150

Vaporii de stiren se condensează şi se răcesc până la cca. 20 °C, după care stirenul poate fi polimerizat. În cazul că stirenul este inhibat cu p-terţ-butil-pirocatechină şi nu conţine polimeri, îndepărtarea inhibitorului se poate realiza şi prin spălare în soluţie de hidroxid de sodiu.

• PROCEDEE MODERNE DE FABRICAREA A STIRENULUI

• *Procedeul Total/Badger Styrene*

Companiile Total si Badger au dezvoltat împreună şi licenţiat „Styrene Monomer Technology" începând cu anii 1960. Avantajele tehnologiei constau

în folosirea unui catalizator performant pentru dehidrogenarea etilbenzenului, utilizarea unor metode sofisticate de proiectare, cum sunt: CFD (Computation Fluid Dynamics) şi FEA (Finite Element Analysis).

Catalizatorul utilizat în proces este oxidul de fier promotat cu potasiu, fiind utilizat în prezenţa aburului, la temperatură ridicată şi presiune scăzută.

Reacţia de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren este endotermică şi limitată de echilibru, ceea ce face ca viteza de reacţie să scadă pe măsură ce temperatura scade la trecerea amestecului de etilbenzen şi abur, peste stratul de catalizator. Chiar şi cu un raport ridicat abur/etilbenzen, dacă nu se adaugă căldură, conversia etilbenzenului într-un singur reactor nu poate depăşii 40%, motiv pentru care Badger utilizează două reactoare cu o reîncălzire intermediară.

Unităţile noi oferite de Badger şi proiectate împreună cu Shaw Groupe Stone-Webster din SUA, folosesc un vid înaintat, limitat numai de posibilităţile de condensare a efluentului de reacţie şi de capacitatea de compresie a gazelor evacuate.

Conversia şi selectivitatea procesului de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren este afectată de o serie de variabile interdependente, cum sunt: temperatura, presiunea, raportul abur/etilbenzen, viteza spaţială şi tipul de catalizator.

În procedeul oferit de Badger/Stone-Webster combinaţia variabilelor de proces conduce la o selectivitate către stiren, de cel puţin 97%.

Catalizatorul folosit de Badger este de tipul „CR" (Criterion) Hypercat, care prezintă avantajul folosirii unui raport foarte mic abur/etilbenzen, în timp ce selectivitatea rămâne ridicată. În legătură cu îmbătrânirea catalizatorului, Badger oferă CST – Catalyst Stabilization Technology care permite creşterea duratei de exploatare a catalizatorului, prin menţinerea unui nivel ridicat al potasiului, ca promotor al catalizatorului. Durata de viaţă a catalizatorului oferit de Badger/Total pentru instalaţiile moderne de stiren monomer este de circa 5 ani.

- Descrierea procesului tehnologic

Tehnologia Badger/Total foloseşte două reactoare. În reactorul primar amestecul de etilbenzen şi abur intră pe la partea superioară a acestuia şi curge în jos şi radial prin stratul de catalizator.

În reactorul secundar, efluentul reîncălzit intră la baza acestuia şi curge vertical şi radial spre partea superioară a stratului de catalizator.

Supraîncălzitoarele primar şi secundar, încălzesc aburul de diluţie pentru atingerea temperaturii de reacţie din cele două reactoare.

Pe măsură ce catalizatorul îmbătrâneşte este necesară creşterea temperaturii la intrarea în reactor pentru a menţine conversia etilbenzenului la stiren, în limitele prevăzute prin proiect. Sistemele de reacţie şi distilare sunt concepute astfel încât conversia etilbenzenului să rămână constantă, pe toată durata de viaţă a catalizatorului.

Schema fluxului tehnologic este prezentată în figura 2.8.9.

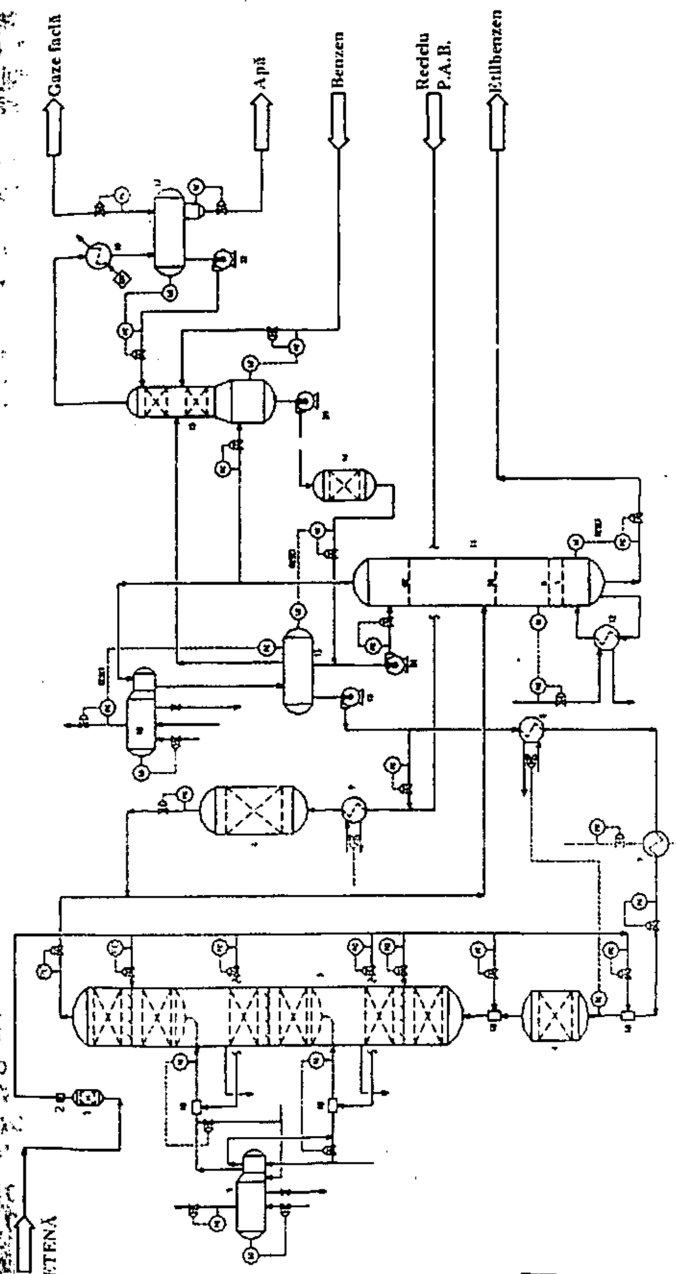


Fig. 2.8.9. Procedeul Total-Badger pentru fabricarea etilbenzenului:
1 – pat catalizator etenă; 2 – filtre etenă; 3 – reactor alchilare; 4 – pat catalizator reactiv; 5 – răcitor intermediar reactor; 6 – reactor transalchilare; 7 – preîncălzitor pornire alchilare; 8 – preîncălzitor alimentare alchilare; 9 – preîncălzitor alimentare transalchilare; 10 – condensator coloană recuperare benzen; 11 – coloană recuperare benzen; 12 – refierbător coloană recuperare benzen; 13 – vas reflux coloană recuperare benzen; 14 – vas tratare benzen; 15 – coloană compuşi uşori; 16 – condensator coloană; 17 – vas reflux coloană; 18 – mixere statice alchilare; 19 – pompe alimentare reactor; 20 – pompe reflux benzen; 21 – pompe bază coloană; 22 – pompe reflux.

Tehnologia de stabilizare a catalizatorului (CST) a fost verificată industrial în scopul măririi duratei de viaţă activă a catalizatorului de dehidrogenare cu mai multe luni. CST readuce activitatea catalizatorului la nivelul iniţial prin adăugarea de promotor, potasiu, pierdut în timpul operării normale.

În decursul procesului de dehidrogenare, potasiul are tendinţa să migreze la suprafaţa catalizatorului ceea ce favorizează depunerea de cocs şi pierderea activităţii acestuia.

Supraîncălzitoarele primar şi secundar pentru aburul de diluţie sunt de tipul cuptoarelor tubulare în care se poate arde combustibil gazos, gaze reziduale sau amestecuri de reziduuri lichide.

• Secţia de fracţionare a unităţii de monomer cuprinde patru coloane de distilare cu misiunea de a recupera: produsul secundar benzen-toluen, etilbenzenul nereacţionat şi a stirenului din rezidiul de distilare precum şi separarea şi purificarea stirenului monomer, ca produs finit.

• Sistemele de inhibare sunt destinate să împiedice polimerizarea stirenului chiar şi la temperaturi moderate, să reducă în acest fel pierderile de stiren, să protejeze echipamentele tehnologice de înfundare şi să prevină formarea polimerilor pe durata transportului stirenului.

Pentru prevenirea polimerizării în secţia de distilare se foloseşte o combinaţie de retardanţi (1–5 DNBP) de la Chematura şi inhibitor – Styrex 310, iar pentru inhibarea polimerizării pe durata depozitării şi transportului stirenului se foloseşte terţiarbutilcatechol (TBC)

• Calitatea stirenului

Stirenul obţinut prin procedeul Badger este de calitate corespunzătoare polimerizării, având următoarea compoziţie: stiren 99,9% g, etilbenzen 400 ppmg, α m stiren 300 ppmg, fenilacetilene 100 ppmg, cloruri sub 1 ppm g, sulf sub 1 ppmg.

• Consumul de materie primă	
Consumul de etilbenzen (100%)	1,053 kg/kg stiren
• Consumul de utilităţi (inclusiv EB)	Per 1 kg / kg stiren
Abur de înaltă presiune (42 abur)	1,499 kg
Abur de foarte joasă presiune (3,5 bar)	0,121 kg
Apă de cazan	1,013 kg
Combustibil	64 kcal
Energie electrică	0,022 kWh
Apă de răcire	0,155 m^3
• Catalizatori	
Hypercat – pentru dehidrogenare	152.000 kg
Suport	8.600 kg
• Personal de operare	8 operatori pe schimb

• Investiţii

În limita bateriei, la nivelul anului 2010 – 80 milioane USD, pentru o instalaţie cu capacitatea de 240 000t/an stiren.

• *Procedeul Stiren Monomer / Propen Oxid:SM/PO (OXIRANE)*

Firma Scientific Design, înfiinţată încă din 1946, a dezvoltat o serie de tehnologii semnificative pentru industria petrochimică modernă, deşi a început activitatea într-un garaj din Long-Island, New York parcurgând un lung si prodigios drum în domeniul dezvoltării de procedee, până la actualele facilităţi de care dispune în Little Ferry, New Jersey.

Evoluţia companiei SD şi principalele tehnologii dezvoltate se prezintă în continuare:

1950:	• EO/MEG, anhidridă maleică, acid tereftalic
1960:	• Ciclohexanonă şi ciclohexanol, precursori pentru nylon
	• Halcon şi ARCO în societate mixtă „Oxirane", au dezvoltat procedeul propen oxid/stiren
1970:	• Anilină din fenol, anhidridă acetică via carbonilare
1980:	• Acţiunile Halcon/Scientific Design din societatea mixtă Oxirane şi tehnologia pentru propen oxid sunt vândute lui ARCO
1985-1987:	• Scientific Design iese din activitatea de inginerie şi construcţii şi se concentrează pe licenţe, inginerie de proces şi fabricaţie de catalizatori.
	• Denka Chemical Company (Houston-Texas) cumpără Halcon/SD
1988	• Linde A.G. cumpără Scientific Design de la Denka
2003	• Scientific Design este cumpărată în parteneriat de Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) şi Sud-Chemic A.G.

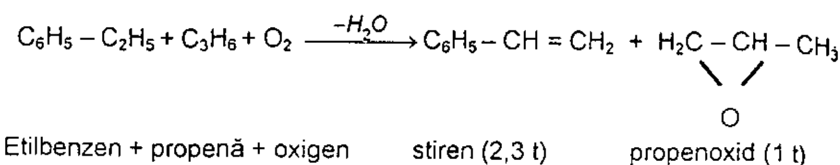
În noile condiţii Scientific Design şi-a dezvoltat activitatea de licenţe, procese tehnologice, fabricarea de catalizatori şi inginerie, acţionând ca o entitate independentă.

Procedeul oxirane de fabricaţie a stirenului din propenă şi etilbenzen conduce la obţinerea simultană a două produse cu largă utilizare în industria chimică şi petrochimică: stirenul şi propenoxidul.

Procedeul se desfăşoară în trei etape succesive, astfel:

1. Autooxidarea etilbenzenului la hidroperoxid
2. Transferul oxigenului la propenă
3. Deshidratarea alcoolului rezultat la stiren

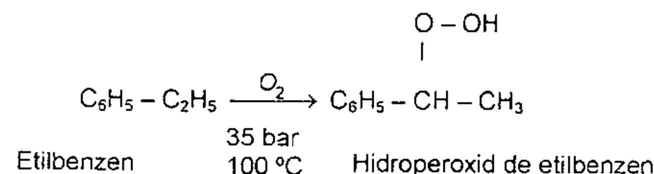
Reacţia generală are forma [5]



$$C_6H_5-C_2H_5+C_3H_6+O_2 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-CH=CH_2 + H_2C-CH-CH_3$$ (epoxid, punte O)

Etilbenzen + propenă + oxigen   stiren (2,3 t)   propenoxid (1 t)

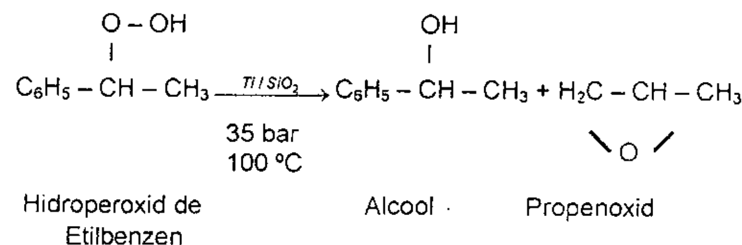
1. Autooxidarea



$$C_6H_5-C_2H_5 \xrightarrow[35\ bar,\ 100\ °C]{O_2} C_6H_5-CH(O-OH)-CH_3$$

Etilbenzen   Hidroperoxid de etilbenzen

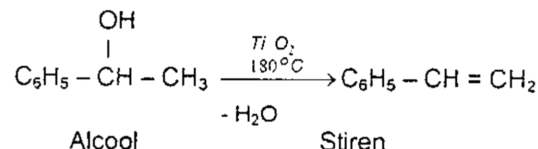
2. Transferul oxigenului la propenă



$$C_6H_5-CH(O-OH)-CH_3 \xrightarrow[35\ bar,\ 100\ °C]{Ti/SiO_2} C_6H_5-CH(OH)-CH_3 + H_2C-CH-CH_3$$ (epoxid, punte O)

Hidroperoxid de Etilbenzen   Alcool   Propenoxid

3. Deshidratarea alcoolului la stiren



$$C_6H_5-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{TiO_2,\ 180°C} C_6H_5-CH=CH_2$$

Alcool   Stiren

În figura 2.8.10 se prezintă schema tehnologică simplificată a procedeului Halcon-Scientific design pentru obținerea simultană a stirenului și propen oxidului.

Etilbenzenul proaspăt și recirculat sunt introduse în reactorul de oxidare cu aer sau oxigen, în fază lichidă, la temperatura de 120–140 °C și 35 bar. Selectivitatea în hidroperoxid de etilbenzen este de 87%, obținându-se simultan: fenilcarbinol, acetofenonă și etilbenzen nereacționat, care este

recirculat la reactorul de oxidare. Hidroperoxidul concentrat se trimite la epoxidare cu propena. Reacția decurge în fază lichidă, în prezența de catalizatori la 90–130 °C și 15–16 bar. În coloanele următoare propena nereacționată este separată și recirculată la reactorul de epoxidare, după care se separă propenoxidul.

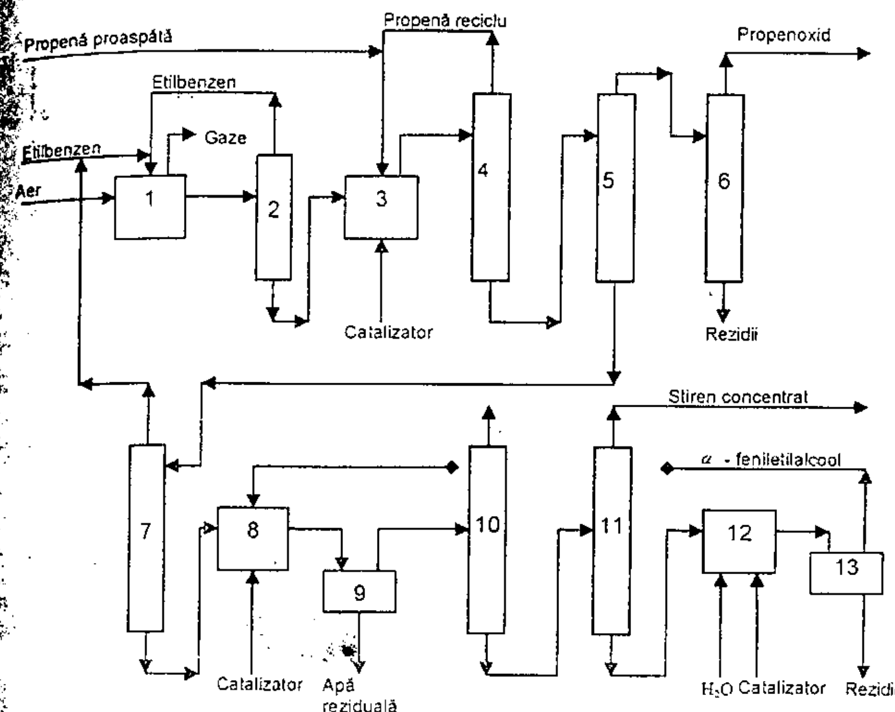


Fig. 2.8.10. Schema de flux pentru fabricarea stiren-propenoxidului:
1 – reactor de oxidare, 2 – evaporator; 3 – reactor de epoxidare; 4 – coloană de separare propenă; 5 – separe propenoxid brut; 6 – separarea propenoxid; 7 – separare etilbenzen, 8 – reactor deshidrator; 9 – decantor; 10 – separare stiren brut; 11 – separare stiren concentrat; 12 – reactor hidrogenare; 13 – decantor.

Produsele grele sunt fracționate pentru recuperarea etilbenzenului, iar amestecul fenilcarbinol și acetofenonă este deshidratat la stiren, la temperatura de 180–280°C, pe catalizator. Selectivitatea la stiren este de 95% la o conversie de 85% a etilbenzenului. Stirenul brut se purifică prin distilare și rectificare, iar produsele secundare: acetofenonă și fenilcarbinolul nereacționat, precum și produsele grele sunt hidrogenate la fenilcarbinol, care după separare se recirculă la deshidratare.

Un bilanț general de materiale, privind procedeul de obținere a stirenului și propenoxidului pe calea oxidării propenei cu peroxizi organici, se prezintă astfel:

Intrări	Tone		Ieșiri	Tone
Propenă	0,78 →	Propen oxid + stiren	→ aer rezidual	2,65
Etilbenzen	2,63 →		→ propen oxid	1,00
Aer	3,43 →		→ stiren	2,50
			→ apă	0,43
			→ reziduuri	0,26
Total intrări	6,84 →		Total ieșiri	6,84

În procedeele de fabricare a stirenului prin oxidarea etilbenzenului și epoxidarea propenei, calitatea materiilor prime se încadrează în limitele de mai jos:

- etilbenzen – min 99,5% greutate
- propenă – grad chimie 90–92% greutate.

Catalizatorii de epoxidare reprezintă un complex bază de Mo, V, Ti și metale solubile în hidrocarburi. Catalizatorii de deshidratare sunt pe bază de TiO_2/Al_2O_3 [1].

Procedeul Halcon-Scientific Design pezintă multiple avantaje, ceea ce a făcut ca peste 50% din producția mondială de stiren și propenoxid să se obțină pe baza acestei tehnologii.

Printre avantaje amintim:

- Selectivitatea mai ridicată la propenoxid, comparativ cu procedeul de clorhidrinare, care are o selectivitate de numai 87–90%
- Procedeul conduce simultan la obținerea unui coprodus, stirenul, care este foarte cerut pe piața mondială pentru fabricație de polisteren și copolimeri stirenici
- Se evită dificultățile procedeului clasic de fabricare a propenoxidului prin clorhidrinarea propenei și anume: cantitățile importante de produse secundare; 6–9% 1,2 diclorpropan, 1–3% bis-clorodiisopropileter, raport apă reziduală/propen oxid 40/1 foarte ridicat, reactanți corozivi și poluarea mediului.

Printre dezavantaje se pot menționa:

- Procedeul tehnologic complex, cu cinci faze majore ale procesului
- Viabilitatea economică depinde de cerințele pieței locale pentru ambele produse stiren și propen oxid
- Valori semnificative de investiție, procedeul aplicabil la capacități mai mari de 200.000 t/an stiren.

2.8.2.3. Recuperarea stirenului din benzina de piroliză

Din piroliza fracțiunilor lichide de petrol razultă o benzină de piroliză cu un conținut de cca. 75% hidrocarburi aromatice și cca 8% stiren, așa cum se pot vedea în tabelul 2.8.10 [9].

Tabelul 2.8.10

Compoziția benzinei de piroliză (gr%)

	Parafine	Olefine	Diolefine	Naftene	Aromatice	Total
C4	0,30		0,10			0,40
C5	1,80	3,70	8,00	0,70		14,20
C6	1,50	1,54	2,10	1,00	30,00	36,14
C7	0,50	1,20	1,20	0,60	16,00	19,50
EB					2,50	2,50
PX					1,30	1,30
MX					3,00	3,00
OX					1,50	1,50
Stiren					8,50	8,50
C8	0,15	0,30	0,20	0,10		0,75
C9	0,25		0,16	0,10	11,70	12,21
Total	4,50	6,74	11,76	2,50	74,50	100,00

Din benzina de piroliză se pot recupera cantități însemnate de stiren, concentrația acestuia fiind de cca. 8,5 % raportat la benzina rezultată din procesele de piroliză [10].

Bibliografie

[1] Velea și Gh. Ivănuș, *Monomeri de sinteză*, vol. 1, Editura Tehnică, 1989, București.
[2] · ·, European chemical news, 17-23 june, 2002.
[3] Shaw Stone Webster Inc, Styren technology proposal, Aprilie 2008.
[4] S.A. Miller, *Ethylene and its industrial derivates* Ernest Benn LTD, Londra ,1969.
[5] Mariska Bens, Jasper Kaiser, Femke Brouwer, *SM/PO and epoxidation*, Octombrie 2003.
[6] R. Landau, A. Cohan, *The chemical plant*, Reinhold Publishing Corp, New York, 1966.
[7] E. Angelescu, A. Szabo, *Cataliza eterogenă*, Editura Briliant, 1998, București.
[8] C.D. Nenițescu, *Chimie organică*, vol. 1, Editura Didactică, 1980, București.
[9] · ·, Aromatics Extraction Unit GTC Technology, Iulie 2002, Houston SUA.
[10] Gh. Ivănuș, *Optimizarea produselor secundare din instalația de piroliză*, Divizia Petrochimică Argeș S.C. Oltchim S.A., 2010.

2.9. IZOPROPILBENZEN

Producția de izopropilbenzen (IPB) sau cumen a început în anii 1930 fiind folosit drept component cu cifră octanică ridicată pentru benzina de aviație, dar cu timpul această utilizare a cumenului a dispărut cu desăvârșire, fiind folosit mai cu seamă, la fabricarea fenolului și acetonei. Pentru fabricarea α metilstirenului prin dehidrogenare catalitică, se folosește o cantitate mică de cumen, dar o mare parte din α metilstiren se poate recupera ca produs secundar din fabricația de fenol și acetonă prin procedeul cumen [1].

Cumenul este un component minor al benzinelor de reformare și al benzinelor de piroliză din care însă nu se recuperează, fiind predominantă calea de obținere prin alchilarea benzenului cu propenă.

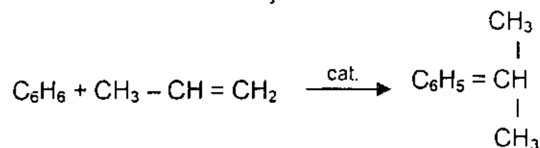
În figura 2.9.1 se prezintă principalele produse petrochimice obținute din propenă, printre care și cumenul.

2.9.1. TEHNOLOGII TRADIȚIONALE DE FABRICARE A CUMENULUI

Pentru alchilarea benzenului cu propenă au fost folosite mai multe sisteme catalitice, cum sunt: clorura de aluminiu, acidul fosforic și diferite sortimente de aluminosilicați, dintre care cel mai răspândit a fost acidul fosforic solid, care se obține prin impregnarea kiselgurului cu acid fosforic.

Materiile prime pentru fabricarea izopropilbenzenului sunt de natură petrochimică: benzenul și propena (95–98%) sau fracția propan – propenă (25–30%propenă) [6].

Alchilarea benzenului cu propenă sau fracțiunea propan – propenă duce la formarea izopropilbenzenului într-un mod asemănător cu acela al formării etilbenzenului din benzen și etenă.



$$C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{cat.} C_6H_5=CH(CH_3)_2$$

Drept catalizatori de alchilare în tehnologiile tradiționale se întrebuințează clorura de aluminiu, acidul sulfuric, acidul fosforic pe suport de kiselgur, trifluorura de bor, acidul fluorhidric.

Cele mai bune rezultate se obțin cu acidul fluorhidric, dar toxicitatea ridicată a acestuia limitează utilizarea lui.

Mecanismul reacției de achilare este de tipul Friedel – Crafts, cu catalizatori electrofili.

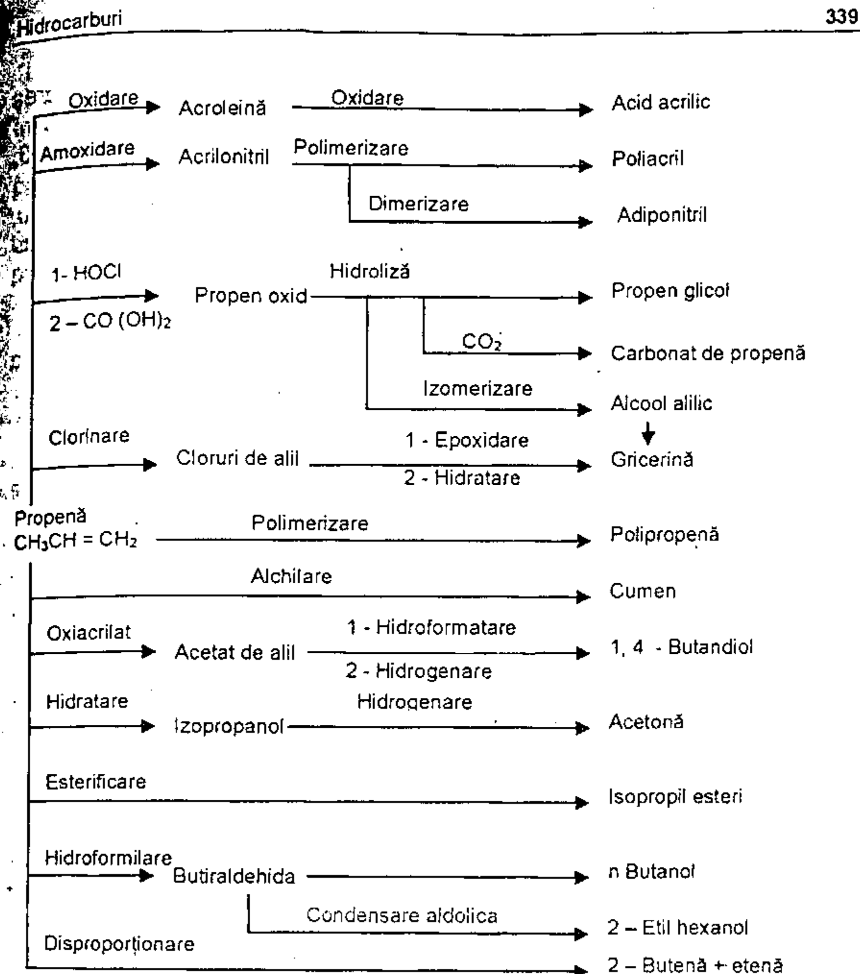
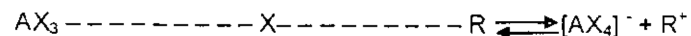
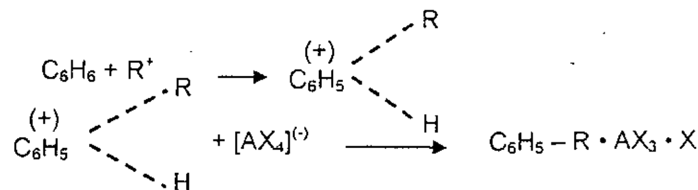


Fig. 2.9.1. Produse petrochimice obținute din propenă.

Aparent este o adiție a benzenului la dubla legătură, conform următoarelor reacții [5]:



$$AX_3 - - - X - - - R \rightleftarrows [AX_4]^- + R^+$$



$$C_6H_6 + R^+ \longrightarrow \overset{(+)}{C_6H_5}\langle^{R}_{H}$$

$$\overset{(+)}{C_6H_5}\langle^{R}_{H} + [AX_4]^{(-)} \longrightarrow C_6H_5-R \cdot AX_3 \cdot X$$

Reacția principală de formare a izopropilbenzenului prin alchilarea benzenului cu propena este însoțită de reacții secundare paralele care conduc la formarea unui amestec de alchil benzeni substituiți în poziția α, β, γ (mono-, di- şi trialchil benzeni).

Reacția de adiție a propenei la benzene fiind o reacție de echilibru, care poate fi deplasat într-un sens sau altul în funcție de raportul benzen/propenă, poate fi condusă către formarea cu precădere a izopropilbenzenului, dacă se lucrează cu exces mare de benzen.

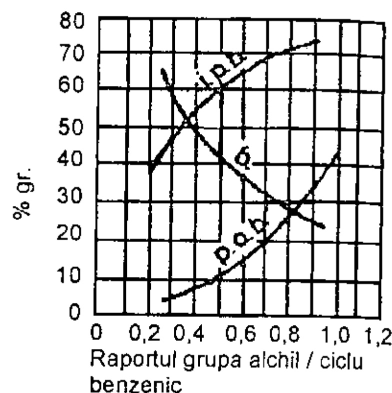


Fig. 2.9.2. Compoziția de echilibru în reacția de alchilare a benzenului cu propena: b – benzen, i.p.b. – izopropilbenzen, p.a.b. – polialchilbenzen.

Relația dintre randamentul de izopropilbenzen, consumul de benzen şi formarea polialchilbenzenilor este redată în figura 2.9.2.

Pe măsura creşterii concentrației propenei, în amestecul de alimentare a reactorului de alchilare, se remarcă o creştere a randamentului în izopropilbenzen, dar totodată se constată şi o creştere a randamentului în produse secundare, de tipul polialchilbenzenilor.

Factorii suplimentari de natură să mărească ponderea reacțiilor secundare care au loc în proces se datoresc impurităților din materiile prime (benzen şi propenă) şi condițiilor de reacție.

Reacția de alchilare a benzenului cu propena poate fi realizată în următoarele variante:

Benzen	*Propenă*	*Catalizator*	
lichid	gaz	lichid	H_2SO_4
lichid	gaz	lichid	$AlCl_3$ (complex catalitic)
gaz	gaz	solid strat fix	H_3PO_4 pe suport silice, alumină, zeoliți

Fracțiunea propan – propenă (a cărei concentrație poate varia de la 25 la 30%, în funcție de modul de obținere) conține mici cantități de etenă

şi butenă. Acestea duc la formarea de produse secundare (etilbenzen, butilbenzen), îngreunând separarea izopropilbenzenului din produsul de alchilare şi mărind consumul de benzen, astfel încât se impune o purificare prealabilă.

În cazul folosirii acidului sulfuric sau clorurii de aluminiu este necesară şi uscarea fracțiunii. Limitele admisibile de impurități în fracțiunea propan – propenă pentru alchilare, în % greutate, sunt următoarele:

- etenă 0,5 – 1,0 – butene 0,2 – 0,4

Benzenul cocsochimic sau petrochimic grad nitrare corespunde pentru alchilare.

Alchilarea benzenului în fază lichidă, cu catalizator acid sulfuric

În cazul acestui procedeu se admite un conținut de tiofen în benzen mai mare decât în celelalte procedee; conținutul de etenă însă trebuie să fie cât mai mic posibil.

Concentrația acidului sulfuric folosit drept catalizator pentru alchilare variază cu temperatura, între limitele 86–90%. La 20 °C, rezultatele cele mai bune se obțin cu acid de concentrație 90%, la 40 °C cu 88%, iar la 50 °C cu 86%. Concentrații mai mari de acid sulfuric nu se utilizează, pentru a se evita reacțiile de sulfonare.

Alchilarea are loc sub presiune (11,5 atm), la cca 40 °C. Raportul molar benzen / propenă este 5–6,2/1, raportul în volume acid sulfuric / amestec hidrocarburi 1/1, iar timpul de staționare în reactor aproximativ 20–30 min.

Fracțiunea propan – propenă, benzenul şi acidul sulfuric proaspăt sunt recirculante în sistemul reactor – răcitor după ce în prealabil au fost emulsionate într-o pompă de amestecare (fig. 2.9.3). Debitul de recirculație în reactor este de 15–20 ori mai mare decât debitul de produs extras.

Emulsia formată se decantează în două straturi: 1) stratul superior – hidrocarburi; 2) stratul inferior – acid sulfuric. O parte din acidul sulfuric separat în decantor este recirculat în sistemul reactor – răcitor, pentru menținerea concentrației necesare.

Neutralizarea acidului sulfuric dizolvat în hidrocarburi sau antrenat mecanic se realizează cu soluție NaOH de 5%. După neutralizarea, din fracțiunea de hidrocarburi se elimină propanul într-o coloană de depropanare care lucrează la 170 °C si 14 atm, iar produsul de bază al coloanei este introdus într-un hidrolizor – decantor pentru descompunerea esterilor sulfurici formați, fiind apoi trimis la separarea benzenului. După separare, benzenul se recirculă la alchilare.

Produsul de bază al coloanei este rectificat, obținându-se în vârful coloanei izopropilbenzen.

Se obține o conversie de 99% şi un izopropilbenzen de 95%. Conversia este mai mare decât în procedeul cu acid fosforic. Se poate lucra în instalații de oțel carbon cu excepția zonelor de turbulență mare, care se construiesc din oțel aliat. Consumul de acid sulfuric este de 120 – 150 kg/t izopropilbenzen.

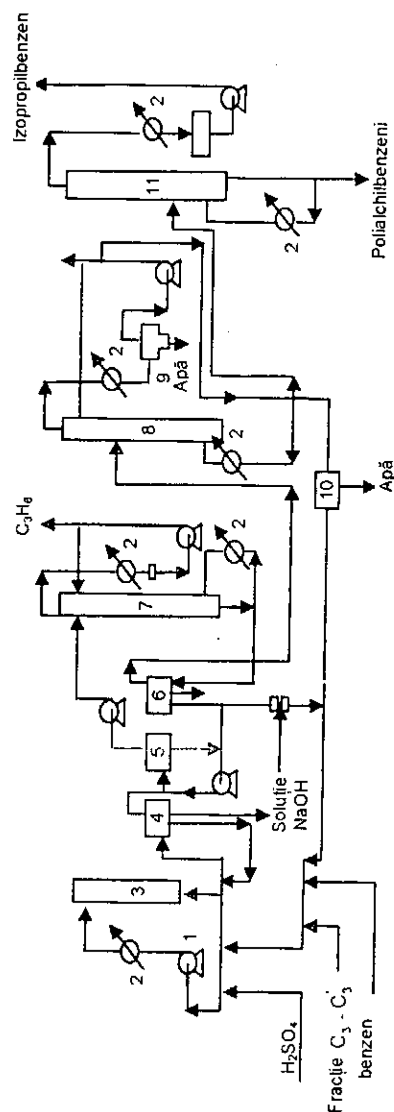


Fig. 2.9.3. Schema tehnologică a instalaţiei de alchilare a benzenului cu propenă în prezenţa H_2SO_4: 1 – pompă de amestecare; 2 – schimbătoare de căldură; 3 – reactor de alchilare; 4,9 – decantoare; 5 – vas de neutralizare; 6 – hidrolizor - decantor; 7 – coloană de depropanare; 8 – coloană de rectificare (separarea benzenului); 10 – rezervor; 11 – coloană pentru rectificarea finală a izopropilbenzenului.

Alchilarea benzenului în fază de vapori, cu catalizator acid fosforic pe kiselgur. Benzenul, purificat de compuşii cu sulf, este amestecat în prealabil cu fracţiunea propan – propenă, preîncălzit prin preluarea căldurii produselor de reacţie şi evaporat (fig. 2.9.4). Amestecul de vapori este alimentat în reactorul care conţine catalizatorul de acid fosforic 62–65% P_2O_5 pe 25% kiselgur sau diatomit, oxid de zinc, alumino – silicaţi etc.

Temperatura de reacţie este de 220–300 °C, presiunea de aproximativ 17–25 atm. Pentru reacţia de alchilare se pot folosi reactoare tubulare, în care catalizatorul se găseşte în ţevi, în manta circulând agentul de răcire pentru preluarea căldurii de reacţie, sau reactoare cilindrice cu catalizatorul aşezat în straturi, pentru preluarea căldurii de reacţie recirculându-se propan care se introduce în zona fiecărui strat de catalizator. Reactorul lucrează în condiţii adiabatice.

Produsele de reacţie sunt amestecate cu benzen proaspăt şi introduse în coloana de depropanizare care lucrează la 12 atm şi 200 °C în bază. După îndepărtarea propanului, amestecul benzen-izopropilbenzen este fracţionat, benzenul se recirculă la reactor, efectuându-se în prealabil o purjare, pentru a împiedica acumularea hexanului format într-o reacţie secundară. Izopropilbenzenul este încă o dată fracţionat, în vederea obţinerii unui produs pur.

Randamentul în izopropilbenzen, calculat faţă de propenă creşte cu temperatura, cu excesul de benzen şi cu micşorarea vitezei de volum. În tabelul 2.9.1 este dată influenţa temperaturii asupra randamentului în izopropilbenzen, iar în tabelul 2.9.2 este dată influenţa raportului benzen / propenă asupra procesului de alchilare.

Randamentul în izopropilbenzen al instalaţiei industriale este de 96% faţă de benzen şi de 95% faţă de propenă.

Tabelul 2.9.1

Influenţa temperaturii asupra randamentului în izopropilbenzen

Temperatura [°C]	Randamentul faţă de propenă [%]		Observaţii
	Fracţiunea 120-170 °C (85-88% izopropilbenzen)	Fracţiunea cu p.f. peste 170 °C (di- şi polialchilbenzen)	
90	39	10	Raportul benzen / propenă 5:1, viteza de volum 0,4 1/1 ·h
180	61	16	
200	64	24	
180	30	11	Raportul benzen / propenă 2,5:1, viteza de volum 2 1/1 ·h
200	36	11	
220	48	18	
140	51	20	
270	55	19	

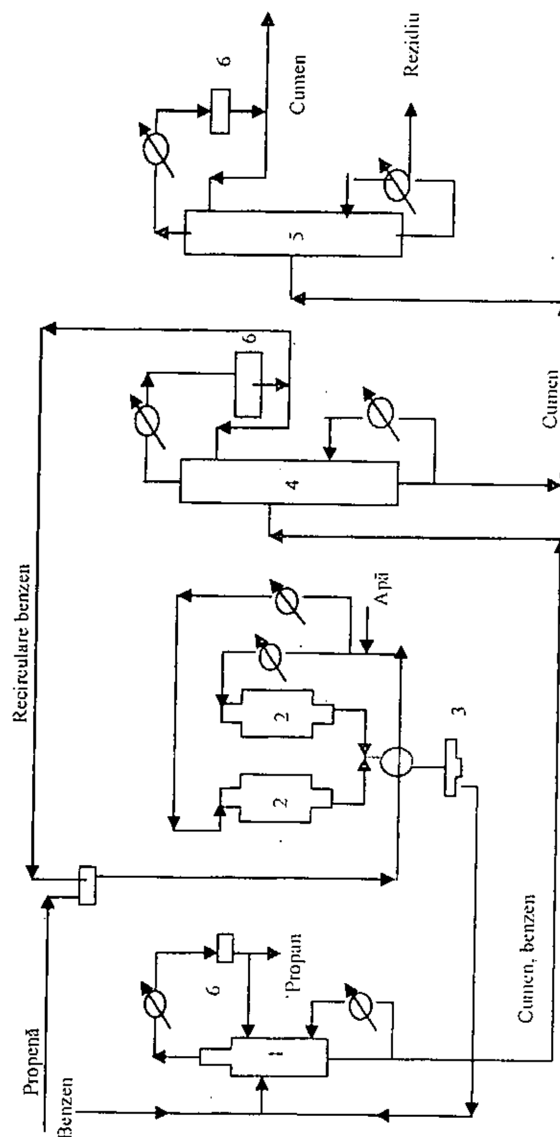


Fig. 2.9.4. Schema tehnologică a instalaţiei de alchilare a benzenului cu catalizator acid fosforic: 1 – depropanizator; 2 - reactoare; 3 – filtru - decantor; 4 – coloană pentru separarea benzenului de izopropilbenzen; 5 – coloană de rectificare a benzenului; 6 – separator.

Tabelul 2.9.2

Influenţa raportului benzen / propenă asupra randamentului în izopropilbenzen

Raport molar benzen / propenă	Temperatura [°C]	Presiunea [atm]	Randamenul faţă de propenă [%]	
			Fracţiunea 120–170 °C	Fracţiunea peste 170 °C
0,9 : 1	180	15	14	11
2,0 : 1	180	15	25	5
3,3 : 1	180	15	40	10
5,8 : 1	180	15	44	11
8,9 : 1	180	15	62	24

Pentru a se menţine hidratarea catalizatorului se injectează şi o cantitate mică de apă. Un kilogram de catalizator poate produce 770 l izopropilbenzen.

Alchilarea benzenului în fază lichidă, cu catalizator $AlCl_3$. Reacţia de alchilare se conduce la aproximativ 5 atm şi 110 °C. Operarea sub presiune este determinată de concentraţia propenei în fracţiunea propan-propenă şi de necesitatea limitării cantităţii de benzen care se evaporă la temperatura de reacţie.

Clorura de aluminiu este adusă în partea inferioară a reactorului de alchilare (fig. 2.9.5) sub formă de suspensie în polialchilbenzeni, împreună cu benzenul uscat prin distilare azeotropă, cu fracţiunea de polialchilbenzeni recirculată şi fracţiunea propan-propenă.

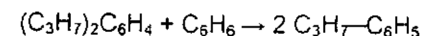
Căldura de reacţie este preluată prin evaporarea şi condensarea benzenului; din propanul rezidual, benzenul antrenat este reţinut prin absorbţie într-o fracţiune grea.

Din produsele reacţiei de alchilare, complexul catalitic se separă prin decantare şi se recirculă în reactorul de alchilare; produsele de reacţie după răcire sunt supuse unei noi decantări, iar complexul catalitic, care eventual se mai separă, se recirculă la alchilare. Produsele de reacţie se spală cu apă pentru descompunerea complexului catalitic şi după decantări repetate, neutralizare şi antrenare cu abur se supun distilării, pentru separarea propanului conţinut, şi se rectifică.

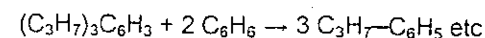
Procentul de monoalchilbenzen format creşte cu concentraţia clorurii de aluminiu, care influenţează puţin formarea polialchilbenzenilor şi conversia propenei. Excesul de benzen micşorează formarea alchililor superiori.

Ridicarea temperaturii, deşi duce la mărirea vitezei reacţiei de alchilare, micşorează stabilitatea complexului de catalizator. Temperatura optimă este cuprinsă între 80 şi 100 °C.

O importanţă deosebită în acest proces prezintă dezalchilarea polialchilbenzenilor în prezenţa $AlCl_3$ şi transalchilarea benzenului de către polialchilbenzenii formaţii anterior:



$$(C_3H_7)_2C_6H_4 + C_6H_6 \rightarrow 2\ C_3H_7{-}C_6H_5$$



$$(C_3H_7)_3C_6H_3 + 2\ C_6H_6 \rightarrow 3\ C_3H_7{-}C_6H_5 \text{ etc}$$

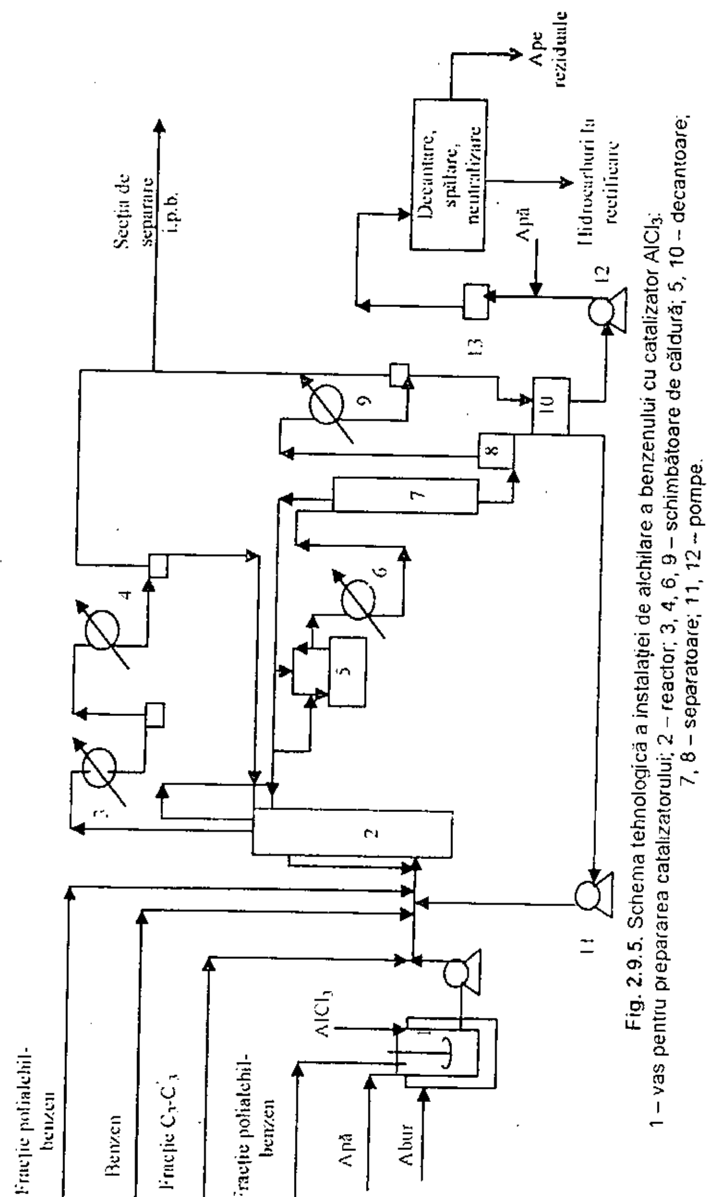


Fig. 2.9.5. Schema tehnologică a instalației de alchilare a benzenului cu catalizator $AlCl_3$: 1 – vas pentru prepararea catalizatorului; 2 – reactor; 3, 4, 6, 9 – schimbătoare de căldură; 5, 10 – decantoare; 7, 8 – separatoare; 11, 12 – pompe.

Diizopropilbenzenii pot fi valorificați prin oxidare la acizii ftalici corespunzători.

Separarea izopropilbenzenului din produsele reacției de alchilare. Separarea izopropilbenzenului se efectuează prin distilare într-un sistem de trei coloane. În prima coloană se separă ca produs de vârf benzenul, iar la bază izopropilbenzenul, împreună cu etilbenzenul, butilbenzenul, polialchilbenzenii și cu rășini. În a doua coloană se separă la vârf izopropilbenzenul tehnic, iar la bază polialchilbenzenii, care se supun unei noi rectificări pentru separarea rășinilor.

Polialchilbenzenii rezultați se recirculă la alchilare. Izopropilbenzenul tehnic se rectifică în două coloane; în prima coloană se separă etilbenzenul ca produs de vârf, iar în a doua are loc separarea izopropilbenzenului de butilbenzeni.

2.9.2. PROCEDEE MODERNE PENTRU FABRICAREA CUMENULUI

2.9.2.1. Procedeul UOP – Q Max

Cercetările intense făcute de UOP au condus la utilizarea unei noi clase de catalizatori, de tip zeolitic, care permit obținerea unui cumen de înaltă puritate și cu investiții mai scăzute prin procedeul Q – Max [1]. Schema simplificată a procedeului Q-Max se prezintă în figura 2.9.6.

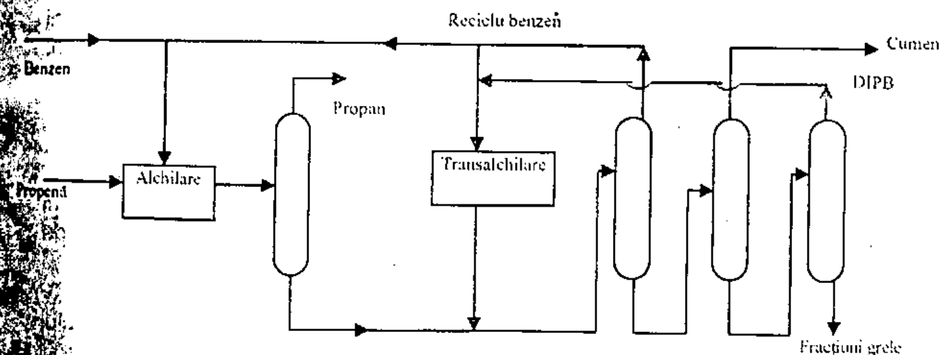


Fig. 2.9.6. Schema de flux a procedeului Q – Max.

Concentrația propenei poate varia de la grad polimerizare până la propenă diluată cu conținut ridicat de propan, așa numită propenă grad rafinărie, dar fără etenă și butene care prezintă riscul de alchilare cu benzenul.

Reacția de alchilare se petrece în două trepte: în prima treaptă are loc alchilarea benzenului cu propena, cu formare de cumen, în exces de benzen, cu conversia totală a propenei. Propanul conținut în materia primă nu reacționează cu benzenul și se elimină din sistem, în prima coloană după alchilare. În treapta a doua de reacție are loc transalchilarea, operație în care diizopropilbenzenul reacționează cu benzenul, formând cantități suplimentare de cumen.

Benzenul nereacționat se separă în prima coloană după transalchilare și se recirculă la treapta inițială de alchilare, după care cumenul se separă în cea de-a doua coloană de produșii mai grei.

În ultima coloană diizopropilbenzenul se separă la vârful acesteia și se recirculă la transalchilare, iar produșii grei se valorifică drept combustibil.

Randamentul total în cumen este de minimum 99% g, iar restul de 1% este format produse aromatice grele.

Consumul de propenă este 0,35 kg/kg cumen și cel de benzen este de 0,66 kg/kg cumen. Puritatea cumenului este de minimum 99,5% și un indice de brom de 5.

Pentru o instalație cu o capacitate de 200.000 t/an cumen se estimează o valoare de investiție de 40 milioane USD, în condiții U.S. Gulf Coast 2010.

În majoritatea cazurilor unitatea de cumen este integrată cu fabrica de fenol și acetonă în vederea optimizării consumurilor energetice.

Consumurile energetice principale sunt:

Energia electrică	20 kWh/t cumen
Abur înaltă presiune	1,2 t/t cumen
Abur joasă presiune	1,4 t/t cumen
Apă de răcire	25 m^3/t cumen

Procesul Q Max a fost industrializat în peste 45 de instalații industriale, cu capacități cuprinse între 20.000 t/an și 600.000 t/an cumen, cu o producție totală de peste 5 milioane de tone pe an, cumen.

2.9.2.2. Procedeul Dow-Kellogg

Prin procedeul Dow – Kellogg se obține cumen pe calea alchilării benzenului cu propenă, pe catalizatori zeolitici selectivi de tipul 3 DDM, de tip mordenitic.

Principalele caracteristici ale procedeului sunt:

- Randamentul ridicat, peste 99%, ca urmare a folosirii catalizatorului 3 DDM, care prezintă o selectivitate mărită la cumen.
- Puritate mare a cumenului, peste 99,9% g, grație unei inginerii bine aplicate în sistemul de fracționare.
- Utilajele pot fi construite din oțel carbon, urmare a faptului că zeoliții nu sunt agresivi cu metalele.
- Reactoarele în strat fix și sistemul de fracționare sunt sigure și ușor de controlat, fără costuri ridicate de întreținere și reparații.

În figura 2.9.7 se prezintă schema tehnologică simplificată a procedeului Dow – Kellogg [2].

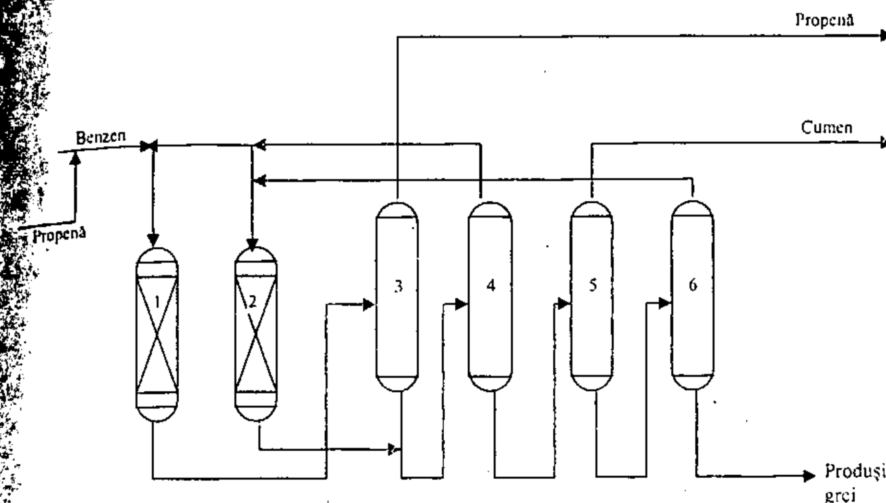


Fig. 2.9.7. Procedeul Dow – Kellogg pentru fabricația cumenului:
1 – reactor alchilare; 2 – reactor transalchilare; 3 – coloană de depropanare; 4 – coloană de separare benzen; 5 – coloană de separare cumen; 6 – coloană separare diizopropilbenzen.

Benzenul și propena reacționează în reactorul de alchilare (1) în prezența catalizatorului 3 DDM, cu producere de cumen și cantități moderate de diizopropilbenzen (DIPB) și polialchilbenzen (PAB).

Cantitatea de DIPB depinde de excesul de benzen și de condițiile de operare iar cantitatea de PAB formată prin alchilarea succesivă a DIPB este foarte mică datorită selectivității catalizatorului 3 DDM.

Produsele de reacție sunt separate într-un sistem de patru coloane, în care se separă succesiv: propanul și gazele ușoare în coloana 3, benzenul nereacționat și recirculat la alchilare în coloana 4, cumenul – produs finit în coloana 5 și produsele grele în coloana 6.

- Cumenul obținut este de înaltă puritate, având compoziția următoare:

Cumen	99,9% g min
Etilbenzen	100 ppm max
n Propilbenzen	200 ppm max
Butilbenzen	100 ppm max
Cifră de brom	5

- Consumurile de materii prime sunt următoarele:

Benzen	0,633 t/t cumen
Propena	0,333 t/t cumen
Produse secundare	0,006 t/t cumen

- Consumurile de utilități sunt următoarele:

Electricitate	17 kWh/t cumen
Abur (export)	525 kg/t cumen
Apă de răcire	1,08 m^3/t cumen
Combustibil	0,6×10^6 kcal/t cumen

2.9.2.3. Procedeul Exxon Mobil – Badger

Procedeul Exxon Mobil – Badger Licensing LLC este disponibil pentru licențiere prin Grupul Shaw Stone Webster. De la introducerea acesteia pe piață în 1994 și de la punerea în funcțiune a primei instalații tehnologice în mai 1996, construită de Georgia Gulf Corporation, la Pasadena în Texas, Exxon Mobil a licențiat 14 beneficiari ai acestui procedeu, procedeul deținând 70% din piața SUA, 30% din piața Europeană și 35% din piața Asia – Pacific.

Procedeul Exxon Mobil prezintă o serie de avantaje printre care menționăm:

- Poate fi implementat în instalațiile mai vechi de fabricare a cumenului bazate pe procedeul cu clorură de aluminiu, domeniu în care deține 50% din totalul producției de cumen a instalațiilor modernizate.
- Lucrează cu cel mai redus raport benzen/propenă și benzen/PIPB ceea ce face posibilă modernizarea și mărirea semnificativă de capacitate a oricăreia dintre instalațiile existente de fabricare a cumenului bazate pe catalizatori: acid fosforic, clorură de aluminiu sau zeoliți.
- Investiția este mai scăzută datorită volumului mai mic de catalizator și rației benzen/PIPB mai reduse, comparativ cu alte procedee.
- Procedeul prezintă costuri de operare scăzute și flexibilitate de operare mare.
- Procedeul consumă abur 0,32 milioane cal/t cumen și exportă 0,60 milioane cal/t cumen.

Schema tehnologică de principiu se reprezintă în figura 2.9.8.

Procedeul include un reactor de alchilare în pat fix, un reactor de transalchilare în strat fix și o secție de distilare formată din 4 coloane destinate separării LPG, benzenului, cumenului și produselor grele.

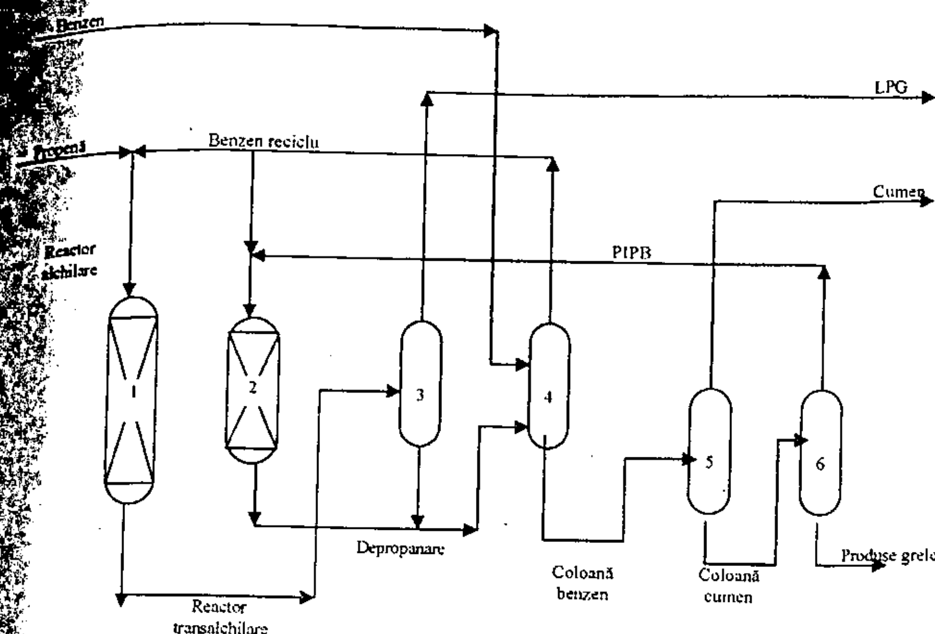


Fig. 2.9.8. Procedeul Exxon Mobil pentru fabricarea cumenului: 1 – reactor alchilare, 2 – reactor transalchilare, 3 – coloană depropanare, 4 – coloană benzen, 5 – coloană cumen, 6 – coloană PIPB.

Bibliografie

[1] Martin F. Bentham, *UOP – Q Max process for cumen production*, in Handbook of Petroleum.
[2] J.W. Wallace, H.E. Gimpel, *The Dow – Kellogg Cumen Process*, in Handbook of Petroleum.
[3] - -, Cumen Technology Shaw Stone Webster Inc 2008.
[4] Robert A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, Ediția a treia, Mc. Graw – Hill Handbook.
[5] C.D. Nenițescu, *Chimie Organică*, vol. 1, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
[6] I. Velea și Gh. Ivănuș, *Monomeri de sinteză*, vol. 1, Editura Tehnică, 1990, București.

3
COMPUȘI HALOGENAȚI

3.1. CLORURA DE VINIL

3.1.1. UTILIZĂRI, PRODUCȚIE ȘI CONSUM

Clorura de vinil a fost obținută pentru prima dată în 1835 de către Justus von Liebig (1803–1873) și studentul său Henri Victor Regnault, prin tratarea dicloretenei cu o soluție de hidroxid de potasiu, în etanol.

Justus von Liebig nu a fost un elev strălucit, dar i-a plăcut să facă experiențe de chimie în drogeria tatălui său, Georg Liebig, din Darmstad (Altstadt).

Deabia în 1912, Frans, un chimist de origine germană care lucra pentru firma Griesheim – Elektron, a brevetat un procedeu de obținere a clorurii de vinil din acetilenă și acid clorhidric utilizând un catalizator de clorură mercurică, procedeu care a cunoscut o mare dezvoltare în anii 1930 – 1940, dar care astăzi și-a perdut din importanță [2].

Clorura de vinil se utilizează aproape exclusiv (99%) pentru fabricarea policlorurii de vinil (PVC), iar restul se consumă pentru obținerea clorurii de viniliden și a unor solvenți clorurați. Strâns legată de fabricarea policlorurii de vinil, consumul de clorură de vinil a cunoscut o creștere continuă de la 30 milioane tone în 2000, la 36 milioane tone în 2008 și se așteaptă să ajungă la 53 milioane tone în 2020, așa cum rezultă din tabelul 3.1.1 [5].

Tabelul 3.1.1

Cererea și oferta mondială de VCM/PVC 2008–2020 (mii t/an)

	2008	2020
Capacitate instalată	51. 400	54. 500
Capacitate efectivă	48. 800	51. 800
Consum	35. 800	53. 100

Evoluția capacități mondiale de producție a clorurii de vinil până în anul 1990 se prezintă în tabelul 3.1.2, iar a consumului, în tabelul 3.1.3 [1].

După 1990 și în special după anul 2000, producția și consumul de clorură de vinil destinată fabricării policlorurii de vinil, în principal, cunoaște o dezvoltare continuă, mai cu seamă în Uniunea Europeană și în China.

Între anii 2000 și 2008 s-au construit puține instalații de clorură de vinil în afara Chinei, dar s-au efectuat măriri de capacitate, perfecționări și modernizări ale instalațiilor existente, ceea ce a permis o creștere de capacitate cu cca. 2–3% pe an, ceea ce a permis menținerea unui echilibru cerere/ofertă.

Tabelul 3.1.2

Capacități mondiale pentru producția de policlorură de vinil [mii tone/an]

Denumirea regiunii	1970	1975	1980	1985	1990
Țări dezvoltate	7 700	10 800	12 800	13 400	13 700
America de Nord	2 000	2 600	3 400	4 200	4 800
Europa de Vest	3 600	4 700	5 300	5 500	5 000
Europa de Est	700	1 500	2 000	2 300	2 500
Japonia	1 400	2 000	2 100	1 400	1 400
Țări în curs de dezvoltare	660	1 400	2 200	3 470	5 680
Asia	470	1 000	1 420	2 230	3 280
Orientul Mijlociu	30	30	50	160	620
Africa	–	–	60	180	500
America Latină	160	370	690	900	1 280
Total mondial	8 360	12 200	15 000	16 870	19 380

Tabelul 3.1.3

Cererea mondială de policlorură de vinil [mii tone/an]

Denumirea regiunii	1970	1975	1980	1985	1990
Total țări dezvoltate	5 450	6 400	9 100	10 300	11 600
America de Nord	1 500	1 700	2 500	3 300	3 800
Europa de Vest	2 500	2 800	3 700	3 900	4 100
Europa de Est	450	800	1 500	1 800	2 200
Japonia	1 000	1 100	1 400	1 300	1 500
Țări în curs de dezvoltare	750	1 380	2 450	3 900	6 100
Asia	350	700	1 250	2 100	3 500
Orientul Mijlociu	100	130	250	500	700
Africa	100	200	250	500	600
America Latină	200	350	700	800	1 300
Total mondial	6 200	7 780	11 550	14 200	17 700

Creşterea puternică a pieței de PVC din China a fost susținută prin extinderile de capacitate ale instalațiilor existente. Producția de clorură de vinil din China face o notă discordantă prin faptul că 75% se obține prin procedeul din acetilenă (din carbid), care devine competitiv atunci când petrolul este scump, comparativ cu producția de clorură de vinil din restul țărilor producătoare, care provine din clorurarea etenei, procedeu mai competitiv când prețul petrolului scade [5].

Există un punct de intersecție unde costurile celor două procedee se întâlnesc, atunci când prețul petrolului ajunge la 80 USD per baril. Peste acest nivel, obținerea clorurii de vinil din acetilenă este recomandabilă, sub acest nivel procedeul din etenă este mai rentabil.

Pe măsură ce Uniunea Europeană s-a extins prin aderarea țărilor din Europa Centrală şi de Est, numărul producătorilor de VCM a crescut la 15, chiar şi în condițiile mai puțin favorabile din 2007–2008.

Lista producătorilor de VCM din Europa [6] se prezintă în continuare:

Companie	Locație	Capacitatea
Alscondel	Tarragona, Spania	185
Anwil	Wloclawek, Polonia	300
Atofina	Lavera, Franța	460
	St. Auban, Franța	125
Borsodchem	Kazincbarcika, Ungaria	185
Dow	Schkopau, Germania	330
Dwory	Oswiecim, Polonia	25
Eko Chemicals	Thessaloniki, Grecia	20
EVC	Porto Marghera, Italia	250
	Porto Torres, Italia	90
	Ravenna, Italia	100
	Runcorn, UK	300
	Wilhelmshaven, Germania	350
INA	Krk, Croația	160
JSC Kaustik	Sterlitamak, Rusia	130
LukOr	Kalush, Ucraina	370
Norsk Hydro	Rafnes, Norvegia	460
	Stenungsund, Suedia	130

Companie	Locație	Capacitatea
Novacke Chemicke Zavody	Novaky, Slovacia	64
Oltchim	Râmnicu Vâlcea, România	160
Petkim	Aliaga, Turcia	142
	Yarimca, Turcia	55
SCVF	Fos, Franța	375
Shin-Etsu	Botlek, Olanda	520
Solvin	Jemeppe, Belgia	260
	Ludwigshafen, Germania	100
	Rheinberg, Germania	255
	Tavaux, Franța	260
Spolana	Neratovice, Cehia	135
Vestolit	Marl, Germania	350
Viniclor	Martorell, Spania	270
Vinnolit	Gendorf, Germania	300
Vintron	Knapsack, Germania	330
ZA Tarnowie	Tarnow, Polonia	86

Capacitatea şi consumul de VCM/PVC în Uniunea Europeană, în perioada 2008–2020, se prezintă în tabelul 3.1.4 [5].

Tabelul 3.1.4

Capacitatea şi consumul de VCM/PVC în U.E. 2008–2020 (mii tone)

	2008	2020	%
Capacitate instalată	8.674	8.549	–0,1%
Capacitate efectivă	8.240	8.122	–0,1%
Consum	6.550	8.000	1,7%

Principalii producători de VCM/PVC în Europa Centrală şi de Est sunt prezentaţi în tabelul 3.1.5.

Tabelul 3.1.5

Capacităţi nominale de VCM/PVC în Europa Centrală şi restul Europei (mii t/an)

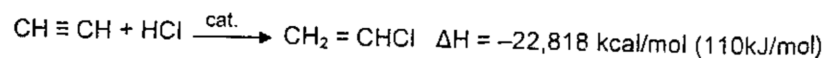
Ţara	Producător	Capacitatea
Polonia/Cehia	Anwil	522
Ungaria	Borşodchem	400
România	Olţchim	575
Rusia	Sayanskkhimplast	296
Rusia	JSC Kaustik	300
Rusia	State	110
Rusia	Khimprom	105
Ucraina	Karpat Naftokhim	200
Ucraina	Arnika	90
Total		2.600

Deşi la nivelul pieţii mondiale se întrevede o creştere a cererii de PVC cu 3,3% pe an între 2009 şi 2020, în majoritatea ţărilor dezvoltate din U.E. şi America de Nord se întrevede o creştere de numai 1–2% pe an, deoarece în aceste ţări, PVC a devenit un produs matur şi rata de dezvoltare a unor noi aplicaţii nu compensează declinul cererii pentru vechile utilizări ale acestei mase plastice. În plus, o parte din producţia de VCM/PVC a fost transferată în Asia şi Europa de Est din raţiuni economice şi de mediu.

3.1.2. POSIBILITĂŢI DE OBŢINERE

Hidroclorurarea acetilenei

Primele cantităţi industriale au fost obţinute prin procedeul de hidroclorurare a acetilenei, potrivit reacţiei principale de mai jos.

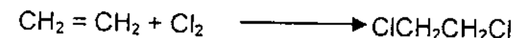


$$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow{cat.} CH_2 = CHCl \quad \Delta H = -22{,}818 \text{ kcal/mol } (110 \text{kJ/mol})$$

Condiţiile de reacţie standard pentru adiţia acidului clorhidric la acetilenă sunt: temperatura de reacţie 150–180 °C, presiunea în reactor de cca. 15 atm şi catalizator clorură mercurică pe suport de cărbune. De remarcat că în aceste condiţii etena nu reacţionează cu acidul clorhidric, făcând posibilă recuperarea acesteia din amestecul de acetilenă + etenă, în cazul că acestea se folosesc ca materie primă. Etena se recuperează cu uşurinţă din clorura de vinil, prin rectificare, şi apoi se supune procesului de clorurare pentru producerea 1,2-dicloretanului.

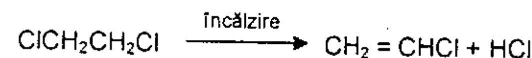
Au fost experimentaţi şi alţi catalizatori pentru hidroclorurarea acetilenei, dar selectivitatea cea mai bună o prezintă $HgCl_2$, care a fost folosită, de altfel, pe scară largă în procedeele cu reactor în strat fix, în ciuda faptului că este foarte toxică şi se vaporizează cu uşurinţă în condiţiile de reacţie menţionate [7].

Clorurarea directă a etenei. Clorurarea directă a etenei în fază lichidă conduce la formarea a 1,2-dicloretanului, în prezenţa clorurii ferice.



$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2CH_2Cl$$

Clorurarea etenei poate fi condusă fie în exces de clor, fie în exces de etenă, în funcţie de condiţiile locale de prelucrare a gazelor reziduale din proces. 1,2-Dicloretanul rezultat din proces, cu o selectivitate de min. 99%, este de calitate corespunzătoare descompunerii termice:



$$ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{\text{încălzire}} CH_2 = CHCl + HCl$$

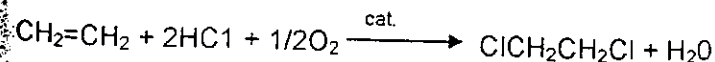
în clorură de vinil şi acid clorhidric.

Cracarea dicloretanului se produce la presiune de cca. 25–30 atm şi temperaturi de 425–550 °C, condiţii în care echipamentele sunt de dimensiuni mai reduse comparativ cu procedeele de cracare la presiune atmosferică, iar separarea acidului clorhidric rezidual se face mai uşor prin distilare.

Urmele de clorură ferică sunt îndepărtate prin absorbţie pe cărbune activ sau alte substanţe solide adsorbante.

Clorurarea directă a etenei prezintă avantaje în cazul în care există consumatori potenţiali locali pentru acidul clorhidric rezidual şi în mod special în cazul în care se dispune de acetilenă, care poate fi hidroclorurată la clorură de vinil, aşa cum s-a arătat anterior.

Oxiclorurarea etenei. Oxiclorurarea etenei are loc la temperaturi de cca 225–325 °C şi la presiunea de 15 atm, pe catalizatori de tipul clorurilor de cupru, sodiu şi potasiu pe suport de alumină, potrivit reacţiei globale.



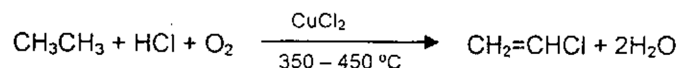
$$CH_2=CH_2 + 2HC1 + 1/2O_2 \xrightarrow{cat.} ClCH_2CH_2Cl + H_20$$

În prezent, peste 80% din producţia de clorură de vinil se obţine prin procedeul oxiclorurării etenei, ca urmare a avantajelor economice pe care le prezintă procedeul. Reacţia de oxiclorurare a etenei este puternic exotermică, astfel că un bun control al preluării căldurii de reacţie este cheia unei operări continue a instalaţiei. Temperaturi de reacţie mai mari de 325 °C conduc la arderea unei părţi din etenă şi pierderea acesteia sub formă de CO şi CO_2, la scăderea activităţii catalizatorului ca urmare a accelerării procesului de cocsare şi, în general, la creşterea cantităţilor de produse secundare.

Necesitatea unui control riguros al temperaturii de reacţie în procedeele de oxiclorurare a condus la utilizarea pe scară largă a reactoarelor de tip fluid, în special a celor prevăzute cu serpentine interioare pentru preluarea căldurii de reacţie.

Oxiclorurarea etanului. Un număr de patente [1; 8] s-au ocupat de chimismul reacţiilor de transformare a etanului, prin aşa-numitul *procedeu transcat,* în diclor etan şi/sau clorură de vinil.

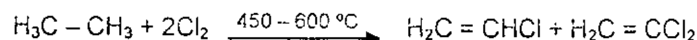
Procedeul necesită temperaturi ridicate, de cca. 350–450 °C, potrivit reacţiei:



$$CH_3CH_3 + HCl + O_2 \xrightarrow[350-450\ ^\circ C]{CuCl_2} CH_2{=}CHCl + 2H_2O$$

Procedeul prezintă dezavantaje majore, cum sunt: conversie şi selectivitate scăzute precum şi dificultăţi de operare, ca urmare a sublimării $CuCl_2$.

Prin clorurarea etanului la temperatura de 450–600 °C, în prezenţa vaporilor de apă ca diluant, se formează un amestec de clorură de vinil şi clorura de viniliden:



$$H_3C - CH_3 + 2Cl_2 \xrightarrow{450-600\ ^\circ C} H_2C = CHCl + H_2C = CCl_2$$

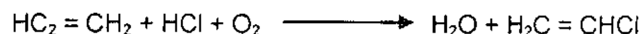
Consumul mare de clor şi caracterul neselectiv al reacţiei, ducând la un amestec complex greu de separat, a făcut ca această reacţie să fie greu de aplicat.

Alte procedee. O serie de derivaţi cloruraţi pot servi ca materii prime pentru sinteza clorurii de vinil.

Astfel, la trecerea unui amestec de vapori de clorură de etil şi oxigen peste oxid de cupru, la 300–350 °C, se formează clorură de vinil; reacţia are loc în două trepte, prin intermediul etenei:

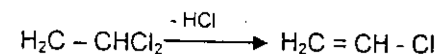


$$H_3C - CH_2Cl \longrightarrow H_2C = CH_2 + HCl$$

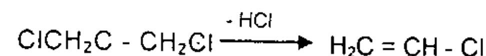


$$HC_2 = CH_2 + HCl + O_2 \longrightarrow H_2O + H_2C = CHCl$$

Clorura de vinil se formează, şi prin dehidroclorurarea 1,1- sau 1,2-dicloretanului:



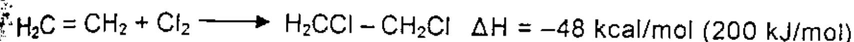
$$H_3C - CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} H_2C = CH - Cl$$



$$ClCH_2C - CH_2Cl \xrightarrow{-HCl} H_2C = CH - Cl$$

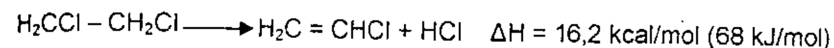
Procedeul a constituit prima sinteză a clorurii de vinil (Regnauld, 1835) şi comportă două faze:

– obţinerea 1,2-dicloretanului prin clorurarea etenei:



$$H_2C = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow H_2CCl - CH_2Cl \quad \Delta H = -48 \text{ kcal/mol } (200 \text{ kJ/mol})$$

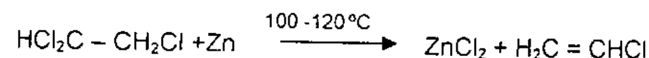
– dehidroclorurarea 1,2-dicloretanului:



$$H_2CCl - CH_2Cl \longrightarrow H_2C = CHCl + HCl \quad \Delta H = 16{,}2 \text{ kcal/mol } (68 \text{ kJ/mol})$$

Dehidroclorurarea se poate realiza în fază lichidă, cu agenţi alcalini sau în fază de vapori, termic, la 450–600 °C, sau catalitic.

Este posibilă obţinerea clorurii de vinil prin dehalogenarea 1,1,2-tricloretanului la încălzire în prezenţa de Zn, Fe sau Al sub presiune, cum şi în prezenţa apei:



$$HCl_2C - CH_2Cl + Zn \xrightarrow{100-120\ ^\circ C} ZnCl_2 + H_2C = CHCl$$

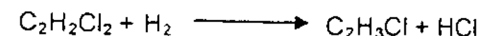
Tetracloretanul şi acetilena dau, de asemenea, clorură de vinil la 250 °C, pe cărbune activ, eventual sub presiune; se formează şi policloretene:



$$C_2H_2Cl_4 + C_2H_2 \longrightarrow H_2C = CHCl + CCl_2 = CHCl$$

Cantităţi mici de clorură de vinil se formează prin descompunerea termică, la 450–525 °C, a cloroformului.

Clorură de vinil se obţine şi prin trecerea unui amestec de dicloretenă, hidrogen şi vapori de apă peste un catalizator de Pt:



$$C_2H_2Cl_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_3Cl + HCl$$

Aceste procedee au mai cu seamă o importanţă preparativ-experimentală.

3.1.3. TEHNOLOGIE

Fabricarea clorurii de vinil cuprinde, de obicei, într-un singur complex industrial următoarele faze:

– sinteza clorurii de vinil;

– separarea şi purificarea clorurii de vinil.

În practica industrială au căpătat dezvoltare trei tipuri de procese privind fabricarea clorurii de vinil, în funcţie de materia primă de la care se porneşte şi anume: acetilenă, etenă sau un amestec al acestora.

În cele ce urmează se prezintă principalele procese de sinteză a clorurii de vinil, aplicate industrial şi anume:

1) dehidroclorurarea dicloretanului în fază lichidă şi gazoasă;

2) adiţia acidului clorhidric la acetilenă în fază lichidă şi gazoasă;

3) obţinerea clorurii de vinil din amestec diluat acetilenă-etenă;

4) clorurarea etenei;

5) oxiclorurarea etenei, cu aer sau cu oxigen.

Schema generală a reacţiilor de obţinere a clorurii de vinil este prezentată în figura 3.1.1 [1].

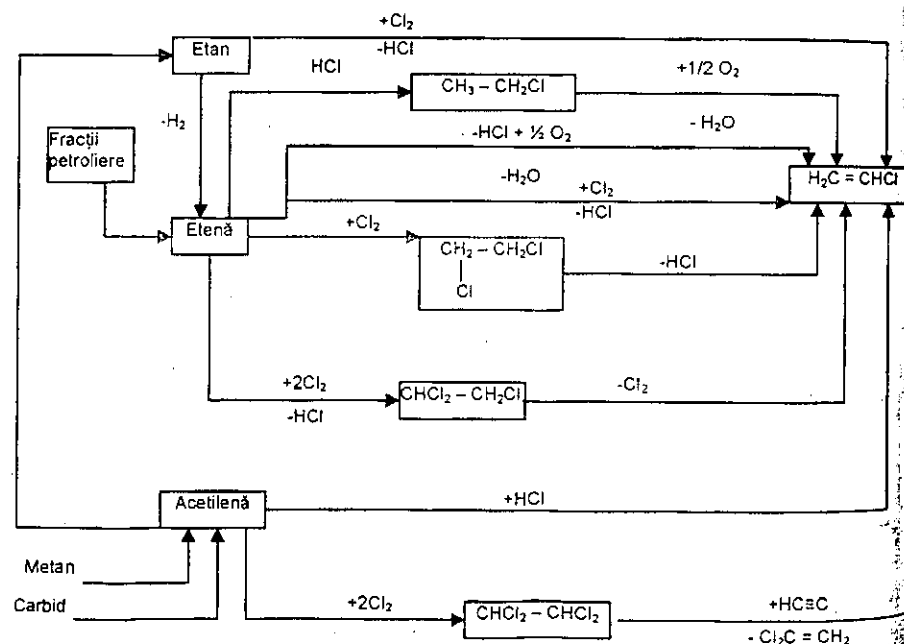


Fig. 3.1.1. Reacţiile pentru obţinerea clorurii de vinil.

Dehidroclorurarea dicloretanului

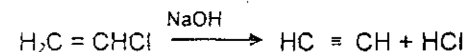
Această operaţie poate fi realizată în fază lichidă sau în fază gazoasă.

Dehidroclorurarea dicloretanului în faza lichidă. În această variantă, dicloretanul se introduce în reactor peste o soluţie apoasă sau alcoolică până la 50% NaOH, la temperatura de 50–80 °C, eventual în prezenţa fenolaţilor alcalini. În condiţii bune de lucru se pot obţine randamente de circa 95%.

Deoarece dicloretanul nu este miscibil cu soluţia apoasă de hidroxid, se preferă efectuarea reacţiei într-un dizolvant comun, alcool metilic sau etilic. Un exces de alcool faţă de cantitatea minimă necesară solubilizării reciproce accelerează reacţia; dacă alcoolul este în cantitate insuficientă, reacţia aproape încetează. Pentru desfăşurarea în bune condiţii este necesar, de asemenea, un exces de alcalii faţă de cel teoretic.

Reacţia este însoţită de unele procese secundare:

– dehidroclorurarea clorurii de vinil până la acetilenă:



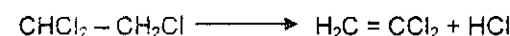
$$H_2C = CHCl \xrightarrow{NaOH} HC \equiv CH + HCl$$

– formarea acetaldehidei (prin reacţia metanolului cu acetilenă şi hidroliză ulterioară):

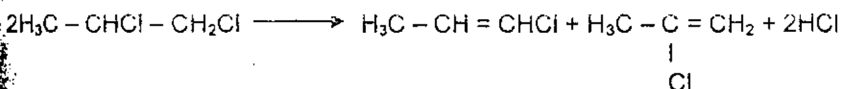


$$HC \equiv CH + HOCH_3 \longrightarrow H_2C = CHOCH_3 \xrightarrow{H_2O} H_3C - CHO + CH_3OH$$

Prezenţa tricloretanului şi a diclorpropanului în dicloretan duce la formarea de clorură de viniliden şi clorpropene:

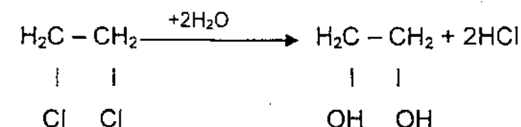


$$CHCl_2 - CH_2Cl \longrightarrow H_2C = CCl_2 + HCl$$



$$2H_3C - CHCl - CH_2Cl \longrightarrow H_3C - CH = CHCl + H_3C - C(Cl) = CH_2 + 2HCl$$

Prezenţa apei şi temperatura fac ca să apară şi etenglicol în cantitate mică:



$$H_2C(Cl) - CH_2(Cl) \xrightarrow{+2H_2O} H_2C(OH) - CH_2(OH) + 2HCl$$

În industrie se pleacă de la dicloretan pur, distilat, soluţie de 40% NaOH şi metanol tehnic. Reacţia se efectuează discontinuu, într-un reactor format dintr-un vas cilindric vertical prevăzut cu manta de încălzire cu abur şi cu agitator, eficace.

Reacția poate avea loc la o suprapresiune de până la 3 atm, temperatura de lucru fiind de 85–90 °C; variind presiunea din reactor se reglează temperatura și viteza de reacție, deoarece se lucrează la reflux. Presiunea face ca antrenarea alcoolului și a dicloretanului să fie redusă cu creșterea temperaturii, faza de vapori îmbogățindu-se în clorură de vinil.

Pentru conversie totală este necesar un exces de 15–20% NaOH; se folosește cantitatea minimă de metanol pentru asigurarea unei viteze suficiente de reacție, adică circa 500 l metanol 100% pentru 1 l NaOH 100%; cantități mai mici de metanol încetinesc reacția.

Respectarea strictă a raportului de reactanți condiționează atingerea unui randament maxim într-un timp minim.

Reactanții se introduc, fie adăugând treptat dicloretan peste amestecul soluției hidroxid de sodiu metanol, fie introducând inițial dicloretanul și metanolul și adăugând treptat soluție de hidroxid de sodiu. În primul caz reacția decurge în exces permanent de alcalii, în al doilea caz în exces de dicloretan. Prezența excesului de alcalii favorizează formarea de acetilenă care poate atinge 0,6-1% vol. la început, pentru a scădea la 0,05–0,2% vol. la sfârșit. În exces de dicloretan, conținutul în acetilenă al gazelor de reacție nu depășește în medie 0,2% vol. (fig. 3.1.2). În condiții industriale se preferă de obicei această variantă.

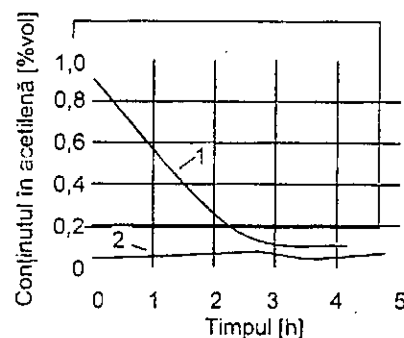


Fig. 3.1.2. Conținutul în acetilenă al gazelor de reacție:
1 – la introducerea dicloretanului; 2 – la introducerea hidroxidului de sodiu.

Clorura de vinil, pe măsură ce se formează, distilă și se condensează. Din această cauză, deși reacția este exotermă, este necesar un aport de căldură din exterior.

Schema de principiu a instalația este reprezentată în figura 3.1.3.

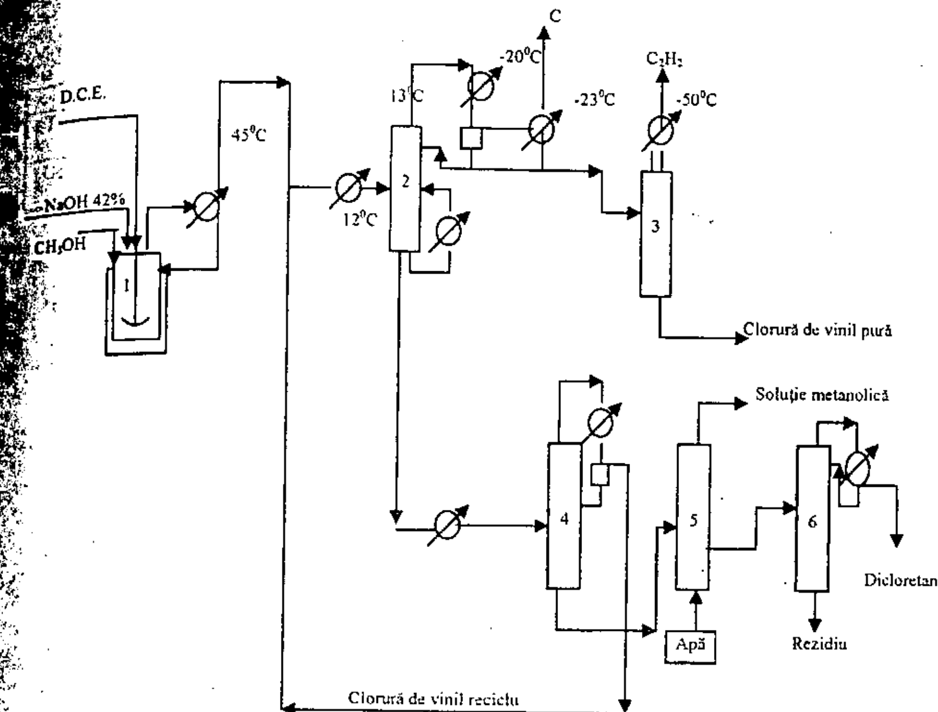


Fig. 3.1.3. Schema instalației de fabricare a clorurii de vinil prin dehidroclorurarea dicloetanului în fază lichidă
1 – reactor de dehidroclorurare alcalină a dicloretanului; 2 – coloană pentru separarea clorurii de vinil; 3 – coloană pentru rectificarea clorurii de vinil; 4 – coloană pentru desorbția clorurii de vinil din dicloretan; 5 – coloană pentru separarea metanolului prin extracție cu apă; 6 – coloană pentru separarea dicloretanului.

După ce trec prin condensatorul descendent atașat reactorului, vaporii au următoarea compoziție aproximativă:

	%
Clorură de vinil	85–90
Dicloretan	4–6
Metanol	3–4
Clorură de viniliden	0,6–1,0
Apă	0,5–0,6
Acetilenă	0,2 –0,8

Temperatura vaporilor se menține la maximum 45–50 °C, pentru a evita antrenarea însemnată de dicloretan și metanol care duce la micșorarea concentrației de clorură de vinil.

Fiecare ciclu de operație durează 5–6 h. Variația parametrilor în cursul unui ciclu este reprezentată în figura 3.1.4.

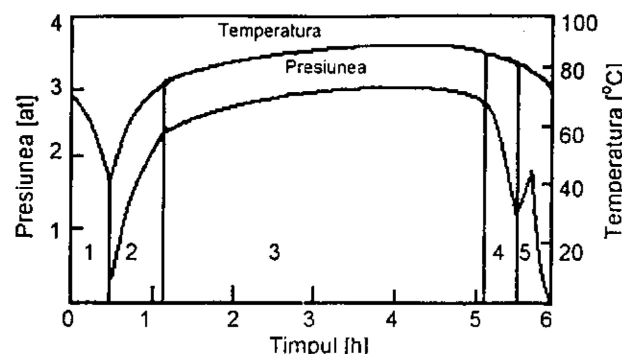


Fig. 3.1.4. Variaţia parametrilor în procesul de dehidroclorurare:
1 – încărcare; 2 – încălzire la temperatura de reacţie; 3 – desfăşurarea reacţiei; 4 – distilarea clorurii de vinil; 5 – evacuare.

Sfârşitul reacţiei, după adăugarea întregii cantităţi de hidroxid, este indicat de scăderea presiunii în reactor şi ridicarea temperaturii în condensator şi se determină după conţinutul în dicloretan, din reactor (maximum 0,5% vol.).

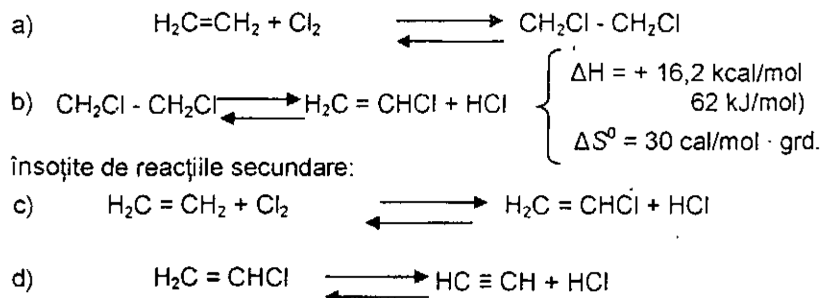
Prin decalarea funcţionării a mai multor reactoare se poate asigura un debit constant şi continuu la sistemul de rectificare al clorurii de vinil.

Reacţia a fost adaptată şi pentru un proces continuu. Amestecul de 1,5–4 mol dicloretan şi 1 mol NaOH în soluţie apoasă se preîncălzeşte la 100–110 °C şi se introduce în zona de reacţie menţinută la 145–60 °C, obţinându-se randamente de 95%.

Procedeul de dehidroclorurare cu alcalii a fost aplicat industrial, dar din motive tehnice şi economice a fost abandonat în anii 1965–1970.

Dehidroclorurarea dicloretanului în fază gazoasă

Obţinerea clorurii de vinil din etenă se realizează prin sistemul de reacţii succesive:.



a) $H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \rightleftarrows CH_2Cl - CH_2Cl$

b) $CH_2Cl - CH_2Cl \rightleftarrows H_2C = CHCl + HCl$ $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H = + 16{,}2 \text{ kcal/mol} \\ \quad 62 \text{ kJ/mol)} \\ \Delta S^0 = 30 \text{ cal/mol} \cdot \text{grd.} \end{array} \right.$

însoţite de reacţiile secundare:

c) $H_2C = CH_2 + Cl_2 \rightleftarrows H_2C = CHCl + HCl$

d) $H_2C = CHCl \rightleftarrows HC \equiv CH + HCl$

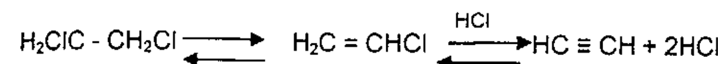
Constantele de echilibru pentru aceste reacţii la temperaturile cuprinse între 0 şi 600 °C sunt date în tabelul 3.6.

Tabelul 3.1.6

Constantele de echilibru pentru reacţiile de obţinere a clorurii de vinil

Reacţia	a)		b)		c)		d)	
Temperatura [°C]	0	600	0	600	0	600	0	600
Constanta de echilibru K_p	$9{,}6 \cdot 10^{27}$	$9{,}3 \cdot 10^3$	$4{,}2 \cdot 10^{-9}$	350	$4{,}3 \cdot 10^{20}$	$3{,}4 \cdot 10^6$	$1{,}74 \cdot 10^{-12}$	9,77

La presiunea de 1 atm, reacţiile a) şi c) sunt practic complet deplasate spre dreapta în tot intervalul de temperaturi cuprinse între 0 şi 600 °C. Reacţia b) începe la circa 100 °C şi este practic completă la 450 °C. Reacţia, d) începe la circa 300 °C şi este practic completă la 600 °C; ea însoţeşte totdeauna reacţia de dehidroclorurare, stabilindu-se echilibrul:



$$H_2ClC - CH_2Cl \rightleftarrows H_2C = CHCl \overset{HCl}{\rightleftarrows} HC \equiv CH + 2HCl$$

Practic, la echilibru până la 250 °C nu există acetilenă, iar peste 450 °C nu există dicloretan; clorură de vinil se descompune la 600 °C.

Concentraţia clorurii de vinil este maximă în intervalul de 300–350 °C.

În intervalul 362–485 °C, atât 1,1- cât şi 1,2-dicloretanul se descompun printr-o reacţie înlănţuită, omogenă, de ordinul 1.

Pentru 1,2-dicloretan, energia de activare este de 47 kcal/mol, ecuaţia constantei de viteză fiind:

$$k_c = 6{,}3 \cdot 10^{10} \cdot e^{-47\,000/RT} \quad [S^{-1}]$$

iar viteza de reacţie are expresia:

$$r = k_p P_{DCE}$$

Constanta vitezei de reacţie:

$$k_p = 29{,}5 \cdot 10^8 \cdot e^{-28\,000/RT} \quad [\text{mol/l} \cdot \text{h} \cdot \text{at}]$$

a fost determinată pe baza de date experimentale [1].

Variaţia constantei de viteză cu temperatura este dată în figura 3.1.5 în comparaţie cu rezultatele obţinute anterior.

Constanta de viteză nu variază în intervalul de presiuni cuprinse între 20 şi 200 mmHg.

Viteza de reacţie scade în mod sensibil, la mărirea raportului suprafaţă/volum, (reactor umplutură, reducerea diametrului reactorului).

În absenţă de iniţiatori, reacţia de descompunere termică a 1,2-dicloretanului are o perioadă de inducţie de ordinul minutelor; tratată cinetic ca o reacţie pentru inducţie se obţine o energie de activare de 78 kcal/mol, ceea ce ar corespunde scindării iniţiale a moleculei. În contrast, 1,1-dicloretanul nu prezintă perioadă de inducţie, în cazul scindării termice.

În concentraţii de 0,5% greut., oxigenul, clorul, bromul (dar nu şi iodul) au un remarcabil efect inductiv, maxim pentru oxigen la nivelul indicat şi plafonat pentru clor.

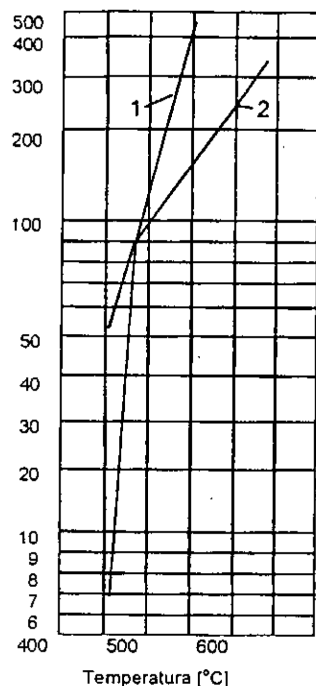


Fig. 3.1.5. Variaţia constantei de viteză k_p [mol/h · l · at] cu temperatura: 1 – valori calculate; 2 – valori exprimate.

Prezenţa acestor iniţiatori face ca reacţia să decurgă cu viteze sensibile de la 250 la 350 °C.

Numeroase alte substanţe (propena, hidrocarburi aromatice, alcooli, unele hidrocarburi clorurate) au, în cazul 1,2-dicloretanului, un efect de inhibitor.

Energia de activare a reacţiei inhibate de propenă rămâne aceeaşi – circa 46 kcal/mol – în timp ce ecuaţia constantei de viteză devine:

$$k = 6{,}3 \cdot 10^9 \cdot e^{-46\,000/RT},$$

iar reacţia capătă un caracter parţial eterogen. Asupra 1,1-dicloretanului, propena nu are nici un efect. Un efect slab de inhibare au etena şi azotul.

Variaţia cu temperatura a constantei de viteză a reacţiei de piroliză, calculată din entropiile de activare, energiile de activare ale reacţiilor elementare şi căldurile de formare [6] este dată pe intervalul 635–758 K, de ecuaţia:

$$k_{cal} = -52{,}500/4{,}57\ T + 12{,}8$$

în bună concordanţă cu rezultatele experimentale.

Viteza de formare a clorurii de vinil este dependentă de concentraţia iniţiatorului, de constanta de viteză a reacţiei de descompunere a catalizatorului şi de constata de viteză a reacţiei radicalului format cu dicloretanul.

Expresia vitezei are următoarea formă:

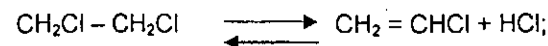
$$r = v \cdot c_{in}^{1/2} \cdot k_d^{1/2} \cdot c_{DCE} \cdot k,$$

în care: r este viteza de formare a clorurii de vinil; c_{in} – concentraţia iniţiatorului, mol; k_d – constanta vitezei de descompunere a iniţiatorului; k – constanta vitezei de reacţie a radicalului format la descompunerea iniţiatorului cu dicloretanul; c_{DCE} – concentraţia dicloretanului (valoare medie în zona de reacţie); v – lungimea lanţului de reacţie.

Reacţia poate decurge şi în prezenţă de catalizatori.

În tabelul 3.1.7 sunt date valorile unor funcţii termodinamice pentru reacţia de dehidroclorurare a dicloretanului, obţinute experimental pe catalizator de cărbune activ impregnat cu 10% SnO_2 sau $FeCl_2$.

Date experimentale pentru reacţia



$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightleftarrows CH_2 = CHCl + HCl;$$

$$\Delta H_{543 \to 633} K = +\ 16{,}24\ \text{kcal/mol}$$

Tabelul 3.1.7

Temperatura [°C]	K_p	ΔF [cal/mol]
270	0,047	3,299
300	0,11	2,514
330	0,21	1,870
360	0,41	1,21

Materia primă pentru piroliza dicloretanului trebuie să aibă o puritate de minimum 99,9% şi să fie lipsită de fier. Nu se admite prezenţa diclorpropanilor şi a tricloretanului, care prin descompunere dau produşi care determină o calitate inferioară a clorurii de vinil. De asemenea, nu trebuie să conţină apă, pentru a se evita coroziunile intense şi depunerile de gheaţă în zonele reci ale instalaţiei.

Pentru realizarea dehidroclorurării dicloretanului sunt indicate mai multe variante.

– Piroliza la 400–500 °C şi uşoară depresiune (0,5–1 atm) în absenţa catalizatorilor eterogeni, dar în prezenţă de iniţiatori (clor, până la 2% greut.), în reactoare confecţionate din oţeluri speciale. Se indică încărcări de 0,4 kg dicloretan/l reactor h, cu conversii de până la 70%.

– Dehidroclorurarea în prezenţa materialelor neporoase, ca de exemplu bile de sticlă, inele de porţelan etc., la temperaturi de 450–650 °C. La 600–650 °C se obţin conversii de 50–70% şi randamente de 99%.

Prezenţa urmelor de oxigen măreşte conversia, coborând totodată temperatura la care viteza este importantă.

– Piroliza în prezenţa catalizatorilor (cloruri metalice, cărbune activ, acizi etc.).

În ultima variantă de piroliza se folosesc drept catalizatori clorura ferică şi clorura de aluminiu, cărbunele activ ca atare sau impregnat cu 10% SnO_2 sau $FeCl_2$, 30% $BaCl_2$ etc. Conversiile obţinute sunt în funcţie de natura catalizatorului şi de temperatură. Astfel, $FeCl_2$ şi $AlCl_3$ dau conversii, de 50% la 350 °C.

Pe cărbune activ, reacţia are loc în acelaşi interval de temperatură, 300–350 °C; activitatea catalizatorului creşte cu temperatura de lucru, după cum rezultă din tabelul 3.1.8.

Cărbunele activ impregnat cu 10% SnO_2 sau $FeCl_2$ permite obţinerea, de conversii de 88,2% la 500 °C şi a unor viteze de volum de 1380 h^{-1}.

Productivitatea maximă se obţine folosind drept catalizator cărbune activ impregnat cu 30% $BaCl_2$, la 350 °C, în prezenţa a 0,5% clor [7; 8]. Se obţin conversii de 70–90% şi randamente de 90–95%.

Tabelul 3.1.8

Activitatea catalizatorilor de cărbune la dehidroclorurarea dicloretanului

Temperatura [°C]	Viteza de volum dicloretan lichid Catalizator [l/l · h]	Conversia inițială, x_i [%]	Conversia finală X_f [%]	Durata de funcționare a catalizatorului, până la atingerea conversiei finale [h]
300–350	0,3	50–60	0	5–6
350–400	0,3	90	50	10–2
450	–	–	50	40
480–520	0,65–0,70	96–98[1)]	–	700

[1)] La un randament de 70–75%.

Se menționează, în literatura de specialitate [1], efectuarea reacției în cuptoare tubulare, în spațiul inelar dintre țevi, cu 70, respectiv 100 mm diametru, spațiu umplut cu caolin, cărbune sau cu oxid de titan.

Obținerea clorurii de vinil din etenă. Tehnologia obținerii clorurii de vinil din etenă cuprinde fazele:

– obținerea dicloretanului fie direct din etenă și clor, fie prin clorurare oxidativă, din etenă, acid clorhidric și aer sau oxigen;

– purificarea dicloretanului precedată, în cazul dicloretanului de clorurare oxidativă, de o distilare azeotropă pentru uscare. Purificarea constă din două distilări succesive, de la ultima distilare obținându-se dicloretanul pur ca produs de vârf. Din produsul de bază, într-o a treia distilare sub vid, se recuperează noi cantități de dicloretan recirculate la distilare;

– cracarea dicloretanului, efectuată în funcție de procedeul aplicat – la temperaturi cuprinse între 350–500 °C. Se lucrează la conversii de circa 70%. Produsul de reacție conține circa 30% gr. dicloretan, 43–45% clorură de vinil, restul fiind acid clorhidric, cu cantități mici de produși de descompunere, produși grei etc. Pierderile la cracare sunt de 1,5–2%. Se lucrează în cuptoare de cracare cu țevi, confecționate din oțeluri speciale.

– obținerea clorurii de vinil brute. Gazele de reacție sunt răcite în condensatoare, cu introducere de dicloretan rece. O parte din dicloretan condensează, dizolvând anumite cantități de clorura de vinil și acid clorhidric și este recirculată.

Principala cantitate de dicloretan este condensată în condensatoare răcite cu apă și sodă. Acidul clorhidric și clorura de vinil dizolvate sunt desorbite cu abur, iar dicloretanul umed este recirculat la deshidratare și purificare.

Fluxul gazos de clorură de vinil și acid clorhidric este comprimat în două trepte, cu răcire intermediară. Gazul comprimat este parțial condensat și introdus într-o coloană de desorbție. Prin detentă parțială, în această coloană se separă acid clorhidric gazos, dirijat către instalațiile de recuperare a clorului (clorurare oxidativă la dicloretan, oxidare Deacon etc.). Schema unei instalații pentru piroliza dicloretanului este reprezentată în figura 3.1.6.

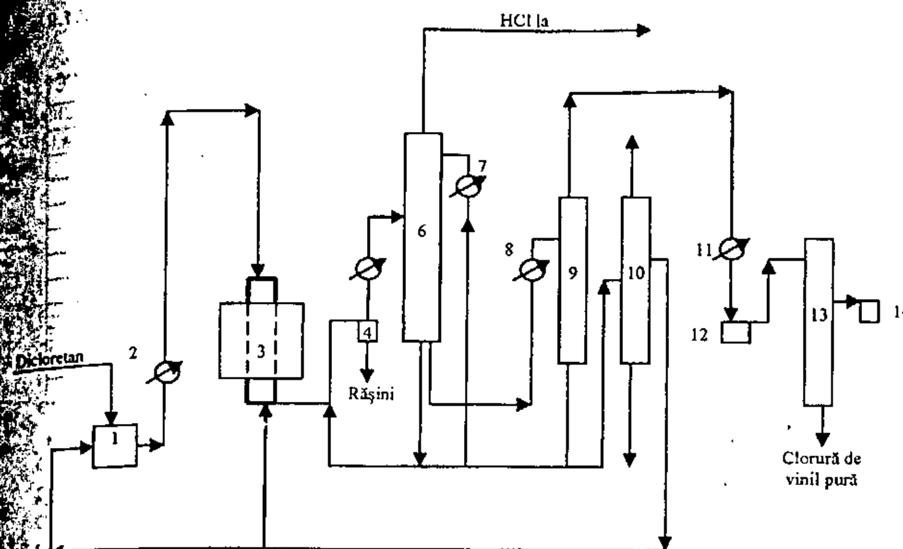
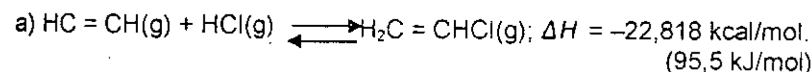


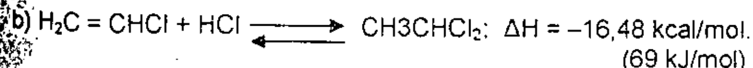
Fig. 3.1.6. Schema instalației de piroliză a dicloretanului:
1 – rezervor pentru dicloretan pur; 2 – preîncălzitor; 3 – cuptor și reactor pentru piroliză; 4 – recipient pentru rășini; 5 – răcitor cu amoniac pentru gaze de reacție; 6 – coloană pentru separarea acidului clorhidric; 7 – răcitor pentru dicloretanul din circuit; 8 – preîncălzitor de gaze; 9 – coloană pentru separarea clorurii de vinil; 10 – coloană pentru purificarea dicloretanului; 11 – condensator pentru clorura de vinil; 12 – recipient pentru clorura de vinil brută; 13 – coloană de rectificare; 14 – gaz rezidual.

Adiția acidului clorhidric la acetilenă. Sinteza clorurii de vinil din acetilenă și acid clorhidric are loc conform reacției:



a) $HC \equiv CH(g) + HCl(g) \rightleftharpoons H_2C = CHCl(g)$; $\Delta H = -22,818$ kcal/mol. (95,5 kJ/mol)

Dintre reacțiile secundare, cea mai importantă este adiția acidului clorhidric la clorura de vinil formată:



b) $H_2C = CHCl + HCl \rightleftharpoons CH3CHCl_2$; $\Delta H = -16,48$ kcal/mol. (69 kJ/mol)

Valorile constantelor de echilibru ale celor două reacții la diferite temperaturi sunt date în tabelul 3.1.9.

Compoziția amestecului de echilibru la diferite temperaturi este dată în tabelul 3.1.10.

Tabelul 3.1.9

Constantele de echilibru pentru reacțiile (a) și (b)

Temperatura [°C]	Constantele de echilibru, K_p	
	Reacția (a)	Reacția (b)
300	$1,44 \cdot 10^{10}$	$3,15 \cdot 10^{4}$
350	$4,86 \cdot 10^{7}$	$5,96 \cdot 10^{2}$
400	$3,75 \cdot 10^{5}$	$3,04 \cdot 10^{1}$
450	$3,04 \cdot 10^{4}$	3,03
500	$2,27 \cdot 10^{3}$	$4,74 \cdot 10^{-1}$
550	$2,60 \cdot 10^{2}$	$1,04 \cdot 10^{-1}$
600	$4,36 \cdot 10^{1}$	$2,95 \cdot 10^{-1}$
700	2,64	$4,08 \cdot 10^{-1}$
800	$3,07 \cdot 10^{-1}$	$9,34 \cdot 10^{-4}$
900	$5,93 \cdot 10^{-2}$	$2,99 \cdot 10^{-4}$
1 000	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$

Tabelul 3.1.10

Compoziția amestecului la echilibru

Temperatura [°K]	mol HCl/mol C_2H_2	Compoziția la echilibru, fracție molară			
		C_2H_2	HCl	$CH_2 = CHCl$	CH_3CHCl_2
350	1,0	0,0032	0,0000	0,9937	0,0032
	1,1	0,0001	0,0003	0,9002	0,0997
400	1,0	0,0047	0,0003	0,9909	0,0040
450	1,0	0,0090	0,0037	0,9857	0,0053
	1,1	0,0009	0,0373	0,9355	0,636
500	1,0	0,0239	0,0181	0,9703	0,0058
550	1,0	0,0633	0,0602	0,9338	0,0030
	1,1	0,0329	0,0616	0,9616	0,0054

Reacția dintre acetilenă și acid clorhidric în prezența unui catalizator solid este de ordinul întâi; constanta vitezei de reacție la 120 °C, pe un catalizator format din cărbune activ impregnat cu clorură de mercur, este de $4,8 \cdot 10^{-1}$ min^{-1}, iar pe un catalizator obținut prin impregnarea aluminei este de 1,6–2,3 min^{-1}. Energia de activare în aceste condiții este de 10–14,5 kcal/mol (60,7 kJ/mol).

Din tabelul 3.1.10 rezultă că la raportul molar C_2H_2: HCl de 1:1, conversia practic totală se obține până la maximum 150 °C; cu creșterea în continuare a temperaturii, conversia la clorură de vinil scade și se intensifică formarea 1,1-dicloretanului, atingând un maximum la 225 °C, după care scade.

Sinteza clorurii de vinil poate fi realizată prin introducerea acetilenei într-o soluție apoasă de acid clorhidric, cu adaos de $HgCl_2$, Cu_2Cl_2, $ZnCl_2$ sau de clorură a unui alt metal, la temperatura de 50–100 °C precum și prin trecerea unui amestec de acetilenă și acid clorhidric, la 50–250 °C, peste un catalizator solid, de exemplu cărbune de lemn, cocs, piatră ponce etc., impregnat cu clorură sau cu oxizi ale unor metale.

Sinteza în fază lichidă

Sinteza industrială în fază lichidă, a clorurii de vinil, datează din anul 1927, când în locul soluției de clorură de mercur, în mediu de acid clorhidric diluat, s-a folosit catalizatorul pe bază de clorură cuproasă după Nieuwland.

Compoziția unui astfel de catalizator este următoarea, în părți:

Cu_2Cl_2	300	HCl (d =1,194)	1 000
NH_4Cl	100	Cu (pulbere)	10

Inconvenientul principal al catalizatorilor de tip Nieuwland îl constituie formarea de produse secundare nedorite, ca vinilacetilenă, divinilacetilenă și acetaldehidă. Formarea acetaldehidei se poate evita prin înlocuirea apei necesare pentru prepararea catalizatorului cu un dizolvant neapos, de exemplu etanolamina, dar duce la consecințe economice inacceptabile.

Pentru a evita formarea vinilacetilenei și divinilacetilenei s-a recomandat folosirea acidului clorhidric în loc de apă, ca dizolvant pentru prepararea catalizatorului, deoarece s-a stabilit că selectivitatea catalizatorului crește cu concentrația clorurii cuproase în soluție și cu aciditatea. Folosirea acidului clorhidric ca dizolvant permite obținerea de soluții de circa 50% Cu_2Cl_2.

Un alt sistem catalitic conține un amestec de clorură de mercur și clorură de magneziu, într-un raport molar Cu_2Cl_2: $MgCl_2$ de 3:2, la concentrații de 3,5 mol/l, eventual adăugându-se 0,18% fosfină. Sistemele catalitice menționate sunt active între 60 și 90 °C și realizează randamente până la 90%.

Cinetica hidroclorurării în fază lichidă este, în cazul unei agitări foarte eficace (2000 rot/min), de ordinul 1 față de acetilenă. La viteze de agitare mai mici (500 rot/min) conversia crește cu raportul de recirculare al fazei gazoase.

Relația cinetică este următoarea:

$$r = ky,$$

unde: r este viteza de reacție, în mol C_2H_3Cl formați pe l (litru) catalizator, y – presiunea parțială a acetilenei in faza gazoasă, atm; k –constantă care depinde de transferul de masă la suprafața gaz-lichid.

Constanta k depinde de condițiile hidrodinamice, dar pentru regimurile de turbulență ridicată variază liniar cu concentrația în componentă activă ($HgCl_2$) a soluției. La agitare mai puțin intensă, abaterea de la relația menționată este mare.

În cazul coloanelor cu barbotare fără agitator mecanic, cu introducerea acidului clorhidric pe la baza coloanei, relația cinetică este următoarea:

$$-\lg y = k_c \frac{v}{D}$$

în care k_c este dat de relația empirică:

$$k_c = 0,75 + 3,624\ v,$$

v fiind viteza gazului.

Constanta k_c înglobează constanta de cinetică a reacției și diferiți parametri de transfer, inclusiv debitul de gaz *D*.

Instalația de sinteză constă din coloane umplute cu inele ceramice prevăzute cu încălzire electrică și cu manta de apă caldă pentru a permite amorsarea reacției și menținerea ei la 90 °C. Amestecul de acetilenă, purificată în prealabil, și de acid clorhidric se introduce pe la baza coloanei și barbotează prin soluție; produsele gazoase degajate din coloană se spală cu o soluție 5% de NaCl, pentru îndepărtarea acidului clorhidric și a acetaldehidei, apoi se usucă în turnuri cu hidroxid de potasiu solid.

La 90 °C se pot obține conversii de 90% și randamente de 99%. Clorura de vinil este foarte pură, conținând doar o cantitate mică de acetaldehidă.

Avantajele acestui procedeu sunt pierderi mici în acetilenă, consum mic de acid clorhidric și obținerea unui produs pur.

Dificultățile principale care apar la aplicarea industrială a sintezei în fază lichidă sunt îndepărtarea căldurii de reacție și acțiunea corosivă a soluții acide de catalizator, ceea ce a determinat abandonarea procedeului.

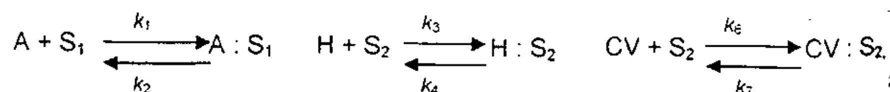
Sinteza în fază gazoasă. În fază gazoasă, sinteza este catalizată de unele cloruri și oxizi ai diferitelor metale depuse pe suporturi cu suprafață specifică mare. Catalizatorul cu acțiunea cea mai selectivă pentru sinteza clorurii de vinil este clorura de mercur depusă pe cărbune activ, în special pe cărbune de tip „acid", care are o deosebită afinitate pentru halogenura metalică.

Clorura de zinc catalizează mai mult adiția acidului clorhidric la clorura de vinil, cu formare de 1,1-dicloretan.

Măsurători de viteză de reacție efectuate pe reactorul diferențial au stabilit efectele separate ale presiunii parțiale ale fiecărui component asupra vitezei. Vitezele de adsorbție și de desorbție ale acidului clorhidric și clorurii de vinil sunt în general mari în comparație cu viteza de formare pe suprafață catalizatorului a clorurii de vinil.

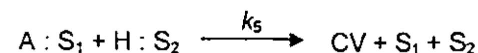
Viteza de reacție crește cu presiunea parțială a HCl la valori mici ale acesteia și devine constantă la valori mari. Această comportare indică o adsorbție puternică a HCl. Acetilena are o comportare diferită, fiind mai slab adsorbită decât HCl. Este probabil că adsorbția celor două substanțe să se producă pe centre active diferite. Deoarece viteza de reacție scade cu creșterea presiunii parțiale a clorurii de vinil, se poate deduce că ea este adsorbită pe centre active de același tip cu cele care intervin în absorbția HCl.

Reacțiile posibile par a fi:



$$A + S_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A:S_1 \qquad H + S_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H:S_2 \qquad CV + S_2 \underset{k_7}{\overset{k_6}{\rightleftarrows}} CV:S_2$$

iar reacția de suprafață:



$$A:S_1 + H:S_2 \xrightarrow{k_5} CV + S_1 + S_2$$

în care: *S* reprezintă centrele de activitate specifică pentru una sau alta din reacții; A – acetilenă; H – acid clorhidric; CV – clorură de vinil.

Plecând de la aceste considerente se ajunge la următoarea ecuație de viteză:

$$r = \frac{Cp_A p_H}{(1 + K_H p_H + K_{CV} p_{CV})(1 + K_A p_A)} \qquad [\text{mol/kg} \cdot \text{h}]$$

în care:

$$C = k_6 \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{k_3}{k_4} \qquad K_H = \frac{k_3}{k_4} \qquad K_A = \frac{k_1}{k_2}$$

la 125 °C, constantele au următoarele valori:

$C = 0,232$; $K_H = 2,5$; $K_A = 0,40$, iar p_A, p_H, p_{CV} sunt presiunile parțiale ale acetilenei, hidrogenului și clorurii de vinil.

Temperatura optimă de lucru a catalizatorului pe bază de clorură de mercur, din punctul de vedere al productivității, este de 180 °C, însă prin reducerea vitezei de volum și în special prin activarea catalizatorului cu alte substanțe se pot obține conversii și randamente mari la temperaturi joase. Acest fapt constituie un avantaj important, deoarece la temperaturi înalte au loc pierderi de clorură de mercur de pe suprafața catalizatorului, prin volatilizarea și reducerea ei la mercur metalic inactiv.

Catalizatorul se prepară prin impregnarea cărbunelui cu soluție de clorură de mercur în apă, dar se poate utiliza și acetonă sau metanol. Activitatea catalizatorului se mărește, dacă soluția apoasă se acidulează cu acid clorhidric.

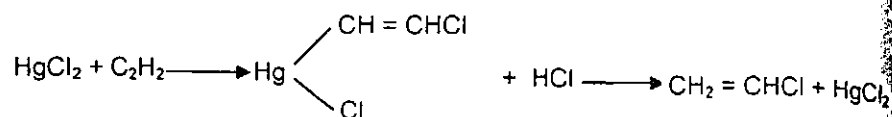
Concentrația optimă a clorurii de mercur este de 40–50 g/l cărbune activ.

Catalizatorii se usucă la temperaturi cât mai joase, în jurul a 40 °C, pentru a evita pierderi de clorură de mercur.

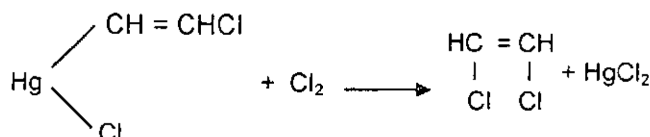
Activitatea catalizatorului este în funcție de conținutul procentual de clorură de mercur. La catalizatorul cu conținut de peste 5% $HgCl_2$, activitatea depinde numai în mică măsură de compoziție, ceea ce dovedește că variațiile în compoziția catalizatorului industrial (de exemplu 8-12%) trebuie să influențeze în mică măsură asupra viabilității lui și că minimum de clorură de mercur pentru cărbune este puțin peste 5%.

Cărbunele folosit pentru impregnarea catalizatorului este de formă cilindrică, cu dimensiunile de 3 × 10 mm.

În privinţa mecanismului sintezei clorurii de vinil se admite că prin reacţie eterogenă a acetilenei cu clorură de mercur se formează *cis*-mercur-clor-vinil-clorură, cu temperatura de topire de 78–79 °C, care se evaporă şi, în mediul gazos, în contact cu moleculele de acid clorhidric dă clorură de vinil şi regenerează clorura de mercur, care se readsoarbe pe cărbune:



În prezenţa clorului se formează cis-dicloretenă



Dacă există urme de apă în sistem, atunci acetilena reacţionează ca un acid slab şi se produc reacţii secundare care duc la formarea acetaldehidei, a clorurii de viniliden etc. şi la inactivarea catalizatorului. Din această cauză este necesară uscarea cât mai completă a reactanţilor.

Alte produse secundare care se formează în această reacţie sunt: *trans*-dicloretan, 1-1-dicloretan, 1, 1, 2-tricloretan, tetracloretan şi alţi derivaţi policloruraţi.

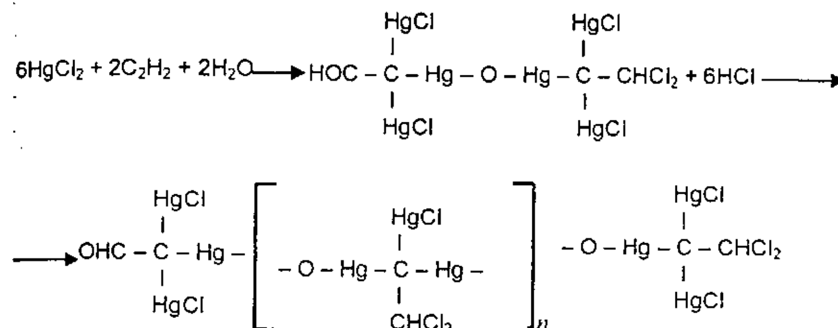
Formarea acestora este influenţată într-o mare măsură de tipul de cărbune folosit ca suport.

Viaţa catalizatorului pe bază de clorură de mercur este determinată într-o mare măsură de puritatea reactanţilor – în special de umiditatea lor – şi de efectuarea reacţiei într-un regim cât mai apropiat de cel izoterm. Acetilena şi acidul clorhidric se supun purificării avansate pentru îndepărtarea otrăvurilor catalitice, apoi se usucă până la un conţinut de maximum 0,05% apă.

Îndepărtarea corectă a căldurii de reacţie micşorează migrarea clorurii de mercur de la suprafaţa catalizatorului. Aceasta este determinată de proprietăţile suportului, ca de exemplu: dimensiunile porilor cărbunelui activ, felul tratamentului anterior al cărbunelui care influenţează natura chimică a suprafeţei, prezenţa impurităţilor. Se presupune că are loc o acţiune reciprocă a electronilor π ai combinaţiilor aromatice cu cicluri condensate, din care este construit cărbunele activat, cu orbitalii *p* liberi ai cationului Hg^{2+}. În acest sens, diferitele tipuri de cărbune pot prezenta o forţă de legare a $HgCl_2$ diferită, iar viteza de migraţie a sării de pe suprafaţa cărbunelui, indiferent de caracteristica lui structurală geometrică, poate fi diferită.

Pentru a micşora volatilitatea clorurii de mercur s-au preparat catalizatori micşti de clorură de mercur şi cloruri alcaline sau alcalino-pământoase, de exemplu clorură de bariu, clorură de calciu, conţinând eventual şi un polimer, ca alcool polivinilic, policaprolactamă, poliamide etc., care au rol de fixator. Un alt procedeu constă în completarea periodică sau continuă a pierderilor prin introducerea vaporilor de clorură de mercur în curentul de reactanţi. O aplicare industrială a acestor brevete, este catalizatorul format din impregnarea cărbunelui activ (69%) cu clorură de bariu (30%) şi clorură de mercur (1%), dar fără polimer.

Un alt fenomen care însoţeşte sinteza clorurii de vinil şi duce la micşorarea concentraţiei clorurii de mercur la suprafaţa catalizatorului se datorează reacţiilor clorurii de mercur care duc la apariţia mercurului metalic; aceste reacţii constituie factorul principal care provoacă scurtarea duratei de funcţionare a catalizatorilor. Formarea mercurului metalic are loc prin descompunerea complecşilor organici ai $HgCl_2$ cu apă:



La un conţinut de apă de 25 g/m^3, la 150 °C, conversia scade în decurs de o oră de la 98 la 75%.

Formarea mercurului metalic are loc conform mecanismului descris anterior; descompunerea clorurii de mercur până la mercur metalic are loc la temperaturi mult superioare temperaturii de sinteză, iar în condiţii industriale, formarea lui în cantităţi mai mari se observă periodic şi în mod obişnuit în momentele de perturbare a funcţionării normale a reactoarelor.

Prezenţa în acetilenă a clorului liber şi a derivaţilor cloruraţi ai acetilenei duce la acoperirea suprafeţei catalizatorului cu polimeri ai acetilenei, micşorând astfel suprafaţa disponibilă pentru sinteză.

Analiza catalizatorilor industriali folosiţi a arătat prezenţa unor compuşi macromoleculari care conţin în primul rând carbon, clor şi hidrogen. Aceştia pot fi extraşi de pe suprafaţa catalizatorului, de exemplu cu benzen. Acest fapt

a determinat să se considere că acoperirea suprafeţei catalizatorului cu o peliculă de polimer ar fi cauza principală a scăderii activităţii acestuia. Deoarece catalizatorul industrial folosit conţine aproximativ 2% $HgCl_2$, conform acestor presupuneri, s-a admis că la început are loc o eliminare violentă de clorură de mercur de pe suprafaţa catalizatorului, până la atingerea unui anumit conţinut minim de clorură de mercur. Catalizatorul funcţionează în continuare la un conţinut practic constant de clorură de mercur, după care urmează acoperirea lentă a suprafeţei lui cu polimeri, care duce la micşorarea conversiei acetilenei până la dezactivarea totală.

Pentru activarea catalizatorului de clorură de mercur se adaugă $CuCl_2$, $CeCl_3$, $ThCl_4$, metavanadat de amoniu, acizi: fosforic, sulfuric.

Catalizatorii modificaţi se prepară în două trepte: în prima treaptă cărbunele se impregnează cu soluţia de clorură de mercur, iar în treapta a doua, cu soluţia substanţei modificatoare.

S-au brevetat şi catalizatori fără clorură de mercur, ca de exemplu: azotat de argint şi fluosilicaţi de cupru şi zinc pe cărbune activ şi clorură cuproasă sau clorură cuprică pe alumină. Toţi aceşti catalizatori sunt însă mai puţin activi decât clorura de mercur. Prezenţa fierului şi a zincului în cărbunele activ accelerează formarea de compuşi cu temperatură de fierbere înaltă.

Reactanţii. Acetilena folosită în sinteza clorurii de vinil trebuie să aibă un grad înalt de puritate. Dacă provine din carbid, purificarea se realizează pe lângă instalaţia de fabricare a clorurii de vinil, prin spălare cu hipoclorit de sodiu până la atingerea următoarei compoziţii, în mg/m^3:

Acetilena	9 % vol.	NH_3	5–10
PH_3	10	Cl_2	20–30
S (organic)	30		

Se obţine o purificare eficace şi prin tratarea acetilenei cu H_2SO_4 20%, apoi cu soluţie concentrată de hidroxid de sodiu şi uscare prin spălare cu metilpentandiol. Urmele de hidrogen fosforat şi compuşi cu siliciu se elimină prin introducerea unor cantităţi determinate de clor.

Pentru eliminarea clorului provenit din sistemul de purificare, acetilena este trecută printr-un adsorber cu cărbune; în caz contrar, în prezenţa alcaliilor se formează dicloracetilene explozive. Acetilena se usucă prin comprimare uşoară (presiuni de circa 0,6 at sunt uzuale), răcire până la 3-5 °C şi trecerea prin coloane cu hidroxid de potasiu solid; cu hidroxid de sodiu, presiunea de vapori a apei este mai înaltă. După uscare, acetilena are o umiditate de maximum 1,6 g/m^3; un conţinut mai mare care duce, pe lângă un consum neproductiv cu formare de acetaldehidă, la corodarea intensă a instalaţiei.

Acetilena provenită din cracarea metanului se purifică în instalaţii complexe din care rezultă o compoziţie, corespunzătoare sintezei clorurii de vinil:

Conţinut în diene, ppm	100
Conţinut în acetilene superioare, ppm	10
Compuşi din As, P, S	lipsă
Punct de rouă, °C	– 35

Folosirea unei acetilene diluate (10–12%) cu gaze inerte din care s-au îndepărtat eventualele componente nocive evită concentrarea acetilenei şi permite lucrul la viteze de volum mai mari, la care transferul de căldură este mult mai bun, evitându-se astfel sublimarea clorurilor din stratul de catalizator. În acelaşi timp, fiind de manipulat volume de gaze mai mari, cu căderi de presiune mai importante, consumul de energie este mai mare, se recirculă cantităţi importante de gaze şi în special se complică şi se scumpeşte separarea clorurii de vinil din gaze. Acest din urmă factor, rămâne valabil chiar, la folosirea unor catalizatori speciali ($HgCl_2$ + TiO_2), pentru care, se afirmă menţinerea îndelungată a conversiilor ridicate şi a unei productivităţi satisfăcătoare, dar în acest scop sunt necesare, pentru separarea clorurii de vinil, sisteme complicate de adsorbţie-desorbţie pe cărbune.

Acidul clorhidric gazos trebuie să aibă o puritate de minimum 95%; după uscare prin spălare cu H_2SO_4 96%, compoziţia lui finală, în % gr. prin sinteză, este următoarea:

Acid clorhidric	97,67	Azot	1,26
Hidrogen	0,10	Apă	0,04
Dioxid de carbon	0,93		

Un eventual conţinut în clorură ferică este nociv, adsorbindu-se pe catalizator şi micşorându-i viaţa. Purificarea avansată a acidului clorhidric se poate realiza şi prin evaporarea soluţiilor sale; se atinge un conţinut de 99,5% HCl, practic lipsit de impurităţi (apă, maximum 1,5 g/mm^3).

Schema unei instalaţii industriale este reprezentată în figura 3.1.7.

Cei doi reactanţi, acetilena şi acidul clorhidric, purificaţi şi uscaţi se amestecă într-un vas cilindric vertical, căptuşit în interior cu cauciuc şi umplut cu straturi alternative de inele ceramice şi cărbune activ. Cărbunele activ serveşte la adsorbţia clorului, a cărui pătrundere accidentală se poate constata prin ridicarea temperaturii în amestecător; la 1–1,5 % clor, temperatura creşte la 50 °C şi procesul trebuie întrerupt imediat. Analizoare de gaze întrerup automat alimentarea cu reactanţi la un conţinut de peste 1% clor.

Amestecul de gaze, cu un exces de 5–10% acid clorhidric, trece în reactorul multitubular, confecţionat din oţel, prevăzut cu capac sferic, plumbuit omogen, cu un fund conic căptuşit cu două straturi de plăci ceramice, pentru evitarea coroziunii. În ţevile reactorului se introduce catalizatorul, cărbune activ impregnat cu 10% $HgCl_2$, iar în spaţiul, intertubular circulă ulei sau apă sub presiune, pentru încălzire la pornire şi răcire în perioada de funcţionare.

Partea inferioară a reactorului este umplută cu trei straturi de inele ceramice şi un strat de cărbune activ neimpregnat. La partea superioară, reactorul este, de asemenea, prevăzut cu un strat de cărbune neimpregnat, evitându-se astfel hidroclorurarea în zonele nerăcite şi apariţia unor supraîncălziri locale.

Reactorul poate fi răcit în perioada de regim cu ulei sau cu apă sub presiune. În ultimul caz se obține un coeficient de transfer termic mai bun, deci regimul reactorului este mai corect, însă execuția sa este mai pretențioasă. Circuitul termic în cele două variante este reprezentat în figura 3.1.8.

Regimul de funcționare al reactorului începe cu încălzirea prealabilă la 100–120 °C, cu insuflare de azot; urmată de trecerea acidului clorhidric gazos; acesta desoarbe apa din catalizator și formează o soluție care se evacuează continuu; de asemenea, ea îndepărtează din reactor azotul introdus inițial.

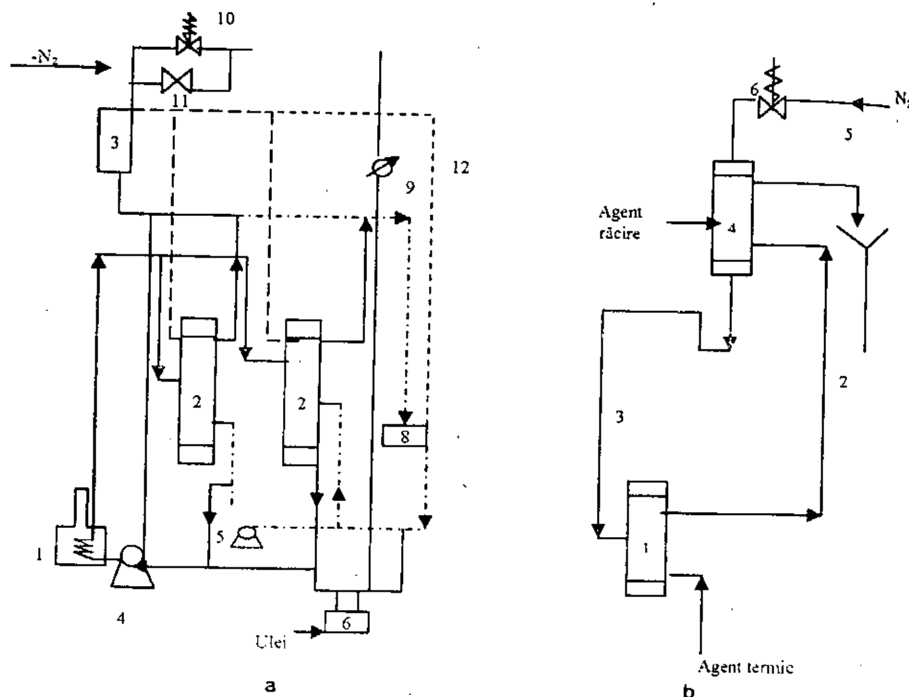


Fig. 3.1.8. Schema termică a reactorului pentru sinteza clorurii de vinil:
a – răcire cu ulei; 1 – cuptor pentru încălzirea uleiului, 2 – reactor pentru clorură de vinil; 3 – vas de expansiune; 4 – pompă pentru uleiul de încălzire; 5 – pompă pentru uleiul de răcire; 6 – rezervor; 7 – filtru; 8 – răcitor; 9 – răcitor cu aer; 10 – ventil de siguranță; 11 – ventil de evacuare; 12 – linie de purjare;
b – răcire cu apă la fierbere sub presiune; 1 – reactor pentru clorură de vinil; 2 – circuit vapori de agent termic; 3 – circuit lichid de agent termic; 4 – condensator; 5 – contrapresiune de gaz; 6 – ventil de siguranță.

După 16–20 h începe introducerea amestecului de acid clorhidric și acetilena, prin capacul superior al reactorului, inițial cu viteză minimă, care

325	134	130	190	178	181	138	130	136	5–8,0	Urme	
387	92	80	180	175	166	136	128	129	5–8,0	5	Oprire

După 16–20 h începe introducerea amestecului de acid clorhidric şi acetilena, prin capacul superior al reactorului, inițial cu viteză minimă, care

se măreşte apoi pe baza unui program stabilit în prealabil, după care intră în regim normal de funcționare.

Simultan cu introducerea amestecului gazos de reacție începe şi circulația agentului de răcire, pentru a prelua căldura de reacție. Uleiul care circulă în spațiul intertubular se răceşte treptat la 70–80 °C, temperatură care se menține tot timpul funcționării.

La începutul funcționării reactorului, reacția are loc în zona superioară a masei de contact; treptat, zona de reacție coboară şi se lărgeşte simultan. Pericolul apariției de supraîncălziri locale scade şi se poate mări încărcarea în regim normal (20 $m^3/m^3 \cdot h$; la 150–210 °C). Încărcarea maximă este de 25 $m^3/m^3 \cdot h$, dar duce la o scădere a vieții catalizatorului. Micşorarea activității catalitice impune ridicarea temperaturii la maximum 220 °C, peste care începe sublimarea puternică a clorurii de mercur, cu scăderea rapidă a activității. Controlul temperaturii se efectuează cu mai multe termocupluri mobile, după indicațiile cărora se observă deplasarea treptată a zonei de reacție şi lărgirea ei simultană.

Gazele de reacție sunt supuse analizei din punctul de vedere al conținutului în acid clorhidric gazos (4–10% vol.) şi în acetilenă, care trebuie să lipsească; apariția acesteia indică o temperatură insuficientă în zona de reacție şi necesitatea reducerii căldurii preluate.

Catalizatorul se consideră epuizat când zona de reacție se deplasează în partea inferioară a reactorului; în acest caz, chiar la temperatură maximă, viteza mică de intrare a acetilenei şi exces suficient de acid clorhidric, gazele de reacție conțin totuşi acetilenă.

La 5% acetilenă, reactorul se scoate din circuit. Regimul de funcționare al reactorului în diferite faze este dat în tabelul 3.1.11. La încărcarea medie, viața catalizatorului este de până la 300 zile; în zona superioară, clorura de mercur dispare, iar în stratul inferior se reduce la 2–2,5%, la epuizare. Se pot obține până la 300–350 t clorură de vinil/m^3 catalizator.

Tabelul 3.1.11

Regimul de funcționare al unui reactor

Timpul [zile]	Debitul de reactanți [m^3/h]		Temperatura în zonele de reacție [°C]				Temperatura mediului de răcire [°C]		Reactanți în efluenți [°C]		Observații
	HCl	C_2H_2	1	2	3	4	Intrare	Ieşire	HCl	C_2H_2	
1	20	–	84	81	93	99	113	107	–	–	Pornire
20	61	60	195	210	199	137	70	74	2,5	–	
70	106	90	212	219	220	181	70	76	5,0	–	
90	132	130	181	195	193	220	80	89	3–5,0	–	
150	138	120	209	208	186	176	82	92	6,0	–	
200	138	120	204	209	185	175	82	92	7,0	–	
325	134	130	190	178	181	138	130	136	5–8,0	Urme	
387	92	80	180	175	166	136	128	129	5–8,0	5	Oprire

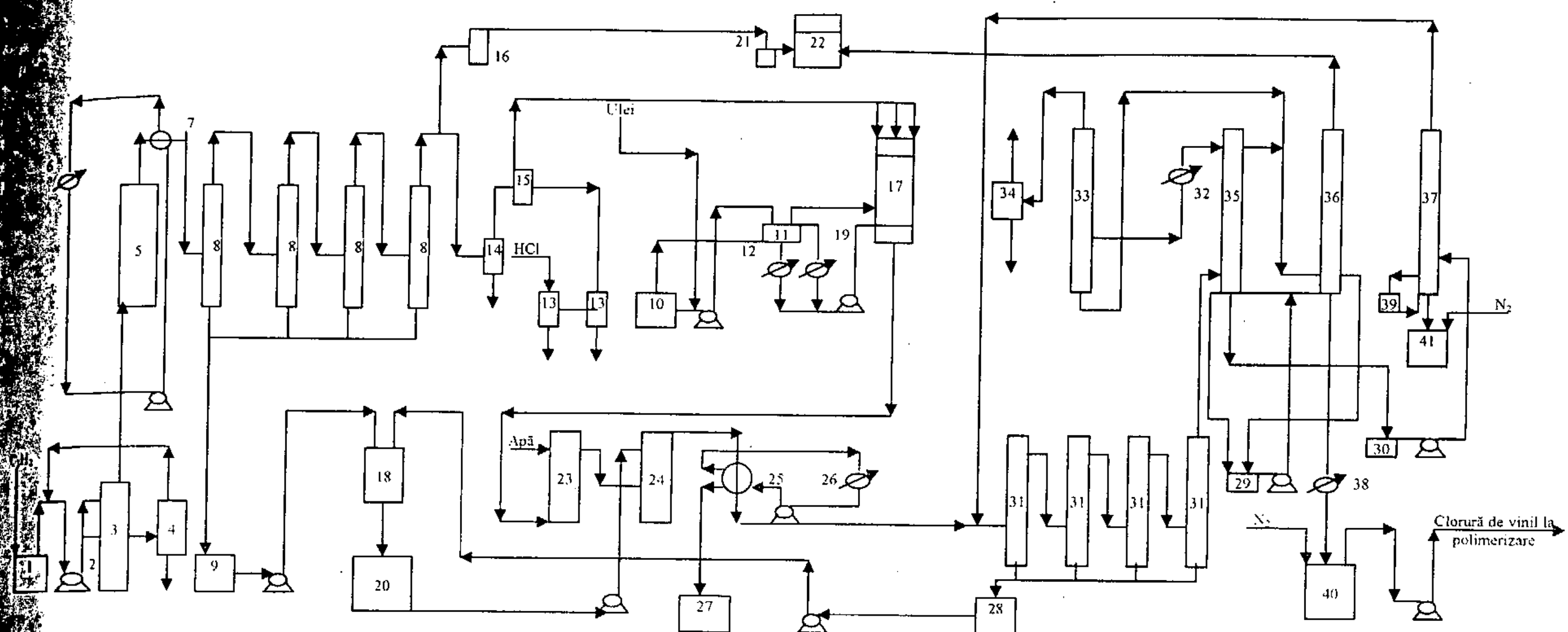


Fig. 3.1.7. Schema instalației de fabricare a clorurii de vinil prin hidroclorurarea acetilenei:
1 – închidere hidraulică, 2 – compresor; 3 – separator de apă, 4 – separator de acetilenă; 5 – turn de adsorbție cu cărbune activ; 6, 26 – răcitoare cu solă, 7 – răcitor pentru acetilenă; 8 – uscăroare pentru acetilenă; 9 – recipient pentru soluția de alcalii; 10 – colector pentru ulei; 11 – vas de presiune pentru ulei; 12 – preîncălzitor pentru ulei; 13, 16 – dispozitive de captare; 14 – opritor de flacără; 15 – vas pentru amestecarea reactanților; 17 – reactor; 18 – colector pentru soluția concentrată de alcalii, 19 – răcitor pentru ulei; 20 – recipient pentru alcalii; 21 – suflantă; 22 – gazometru; 23 – coloană pentru spălare cu apă; 24 – coloană pentru spălare cu alcalii; 25 – răcitor pentru gaz, 27 – recipient pentru apă, 28 – recipient intermediar pentru soluția de alcalii, 29 – recipient preîncălzitor pentru glicoli; 30 – recipient pentru lichidul din blază; 31 – uscătoare; 32 – condensator pentru clorură de vinil; 33 – coloană de reflux; 34 – separator; 35 – coloană de rectificare a clorurii de vinil; 36 – coloană de rectificare finală a clorurii de vinil, 37 – coloană de recuperare a clorurii de vinil; 38 – răcitor pentru clorura de vinil, 39 – recipinent pentru apa caldă; 40 – rezervor pentru clorură de vinil. 41 – recipient pentru lichidul din blaz.

Descărcarea catalizatorului uzat, după răcire şi spălare cu azot, se realizează prin aspiraţie şi separare în ciclon. Catalizatorul uzat nu se regenerează, dar se poate încerca recuperarea mercurului reţinut, prin atac cu amestec de acid azotic şi acid clorhidric.

Gazele de reacţie, la ieşirea din vasul de contact, conţin 87–90% clorură de vinil, 10–15% acid clorhidric, până la 1% produse secundare, acetilenă şi gaze inerte.

În afară de regimul normal descris, se poate lucra în regim forţat: două reactoare lucrează în paralel, iar un al treilea este legat în serie cu celelalte două. Contactarea se realizează în două trepte. La început, amestecul iniţial de gaze se introduce în primele două reactoare legate în serie; gazele de reacţie se reunesc şi trec în al treilea reactor, umplut cu catalizator proaspăt (fig. 3.1.9).

În primele două reactoare conversia atinge 70–85%, la o temperatură medie a zonei de reacţie de 170–200 °C; în al treilea reactor conversia atinge 99,5% la 140–180 °C.

La hidroclorurarea acetilenei, randamentul este de 97% faţă de acetilenă, respectiv 90% faţă de acid clorhidric. Pierderile totale de acetilenă sunt de maximum 3,8%, pentru reacţiile secundare consumându-se 0,2–0,6%, iar cu gazele evacuate se pierde 0,6–3% (funcţie, de conţinutul de gaz inert al gazelor iniţiale). O mare parte din acidul clorhidric nereacţionat se pierde la eliminarea lui din gazele de reacţie.

Hidroclorurarea acetilenei în fază gazoasă se poate efectua şi cu catalizorul menţinut în strat fluidizat. Viteza liniară optimă este de 0,01–0,02 m/s, la o viteză de volum de 200–300 h-1. În aceste condiţii se obţine un randament de 80–94% şi o conversie de 94–99% [1;9].

Obţinerea clorurii de vinil din amestec diluat acetilenă-etenă. Procedeele descrise înainte folosesc acetilena sau etenă pură, în stare concentrată, produse prin metode de mare productivitate. S-au depus eforturi pentru folosirea atât a acetilenei cât şi a etenei diluate, astfel cum rezultă din reacţiile respective de sinteză, din care s-au îndepărtat numai componentele nocive (alte acetilene, olefine şi alţi compuşi chimici decât hidrogenul, oxidul şi dioxidul de carbon şi hidrocarburile saturate). Deoarece reacţia acetilenei cu acidul clorhidric poate fi condusă în prezenţa etenei şi astfel încât aceasta să nu reacţioneze, au fost folosite amestecurile acetilenă-etenă, obţinute la piroliza oxidativă a fracţiunilor petroliere.

Prin piroliza în condiţii determinate, în prezenţa oxigenului, se obţine un gaz care conţine acetilena şi etenă într-un raport aproape echimolecular. Gazul de piroliză, din care s-a îndepărtat negrul de fum, se comprimă şi se supune purificării prin tratare cu dizolvanţi, eliminându-se astfel componentele nocive. Prin reacţia catalitică dintre gazul purificat care conţine drept componente active acetilena şi etena şi acidul clorhidric, se formează clorura de vinil, ce se separă prin procedeele uzuale.

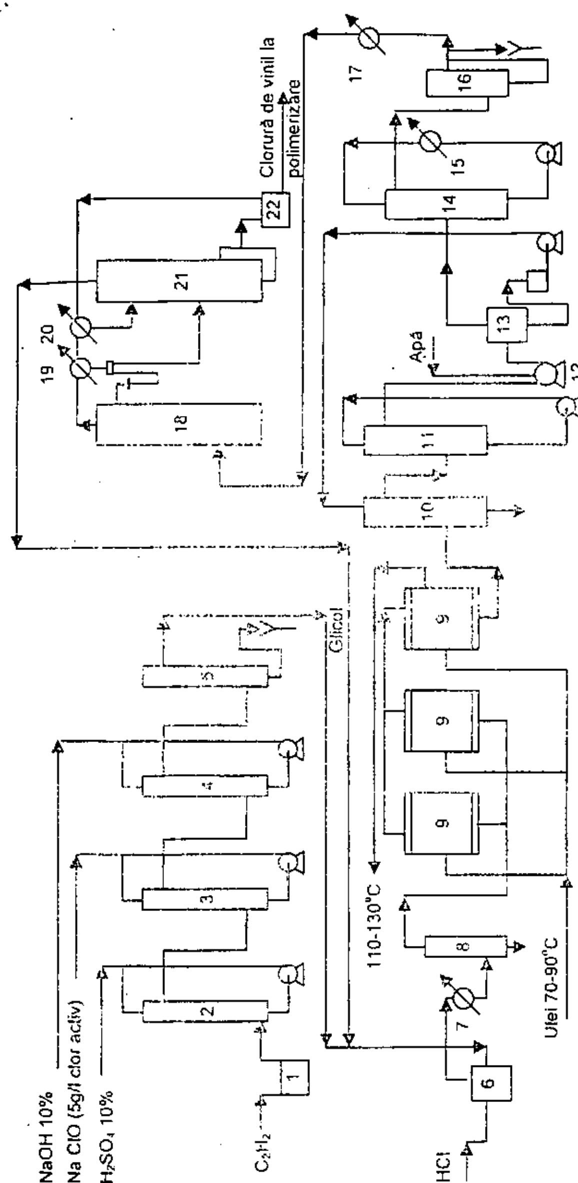


Fig. 3.1.9. Schema instalaţiei de fabricare a clorurii de vinil cu reactoare legate în serie:
1, 12 – compresoare; 2, 3, 4, 10, 11, 14 – coloane de spălare; 5, 8 – vase tampon; 6 – vas de amestec pentru gazele de reacţie; 7, 15, 17, 19, 20 – răcitoare; 9 – reactoare; 13 – vas intermediar; 16 – uscător; 18 – coloană de rectificare; 21 – coloană pentru îndepărtarea acetilenei; 22 – rezervor.

Gazul rezidual, care conţine drept componentă activă numai etena, se tratează cu clor, sub presiune, în condiţii în care are loc reacţia de adiţie. Dicloretanul, separat de gazul inert rezidual, se supune cracării termice în urma căreia se formează clorură de vinil şi acid clorhidric. După separare, acidul clorhidric se utilizează ca materie primă pentru prima reacţie, realizându-se astfel o valorificare integrală a clorului.

În reactorul de sinteză care este de fapt un arzător, trebuie să se obţină un amestec aproape echimolecular de acetilenă şi etenă. Prezenţa hidrogenului, a metanului, a etenei etc. nu deranjează reacţia cu acid clorhidric, servind ca agent termic pentru îndepărtarea căldurii de reacţie. Într-una din variantele procedeului se foloseşte un reactor format dintr-o cameră superioară de combustie cu arzătorul construit din mai multe duze pentru producerea gazelor de ardere, cu temperaturi înalte şi o cameră de reacţie inferioară. În camera de combustie, gazul rezidual al instalaţiei este ars cu oxigen, ridicând temperatura gazelor la 2 000 °C. Benzina, preîncălzită la 500 °C, este injectată în partea inferioară a camerei de combustie şi amestecată turbulent cu gazele; în camera de reacţie are loc cracarea la presiunea atmosferică, obţinându-se un gaz a cărui compoziţie este dată în tabelul 3.1.12. Raportul $C_2H_4 : C_2H_2$ nu trebuie să depăşească limitele 1–1,2 iar randamentul nu se schimbă la o variaţie a capacităţii cu 50%.

Tabelul 3.1.12

Compoziţia gazului de cracare

Componentul	% mol
N_2	2,67
O_2	1,0
H_2	28,61
CO	13,24
CH_4	10,98
CO_2	21,08
C_2H_2	9,10
C_2H_4	10,75
Hidrocarburi superioare	0,99
Hidrocarburi aromatice	1,05

Gazul cracat este spălat cu apă pentru îndepărtarea răşinilor (5–7%), comprimat la 6–7 atm şi la –20 °C pentru condensarea aromaticelor şi a apei (5% aromatice, din care 60% benzen), purificat prin absorbţie şi desorbţie de hidrocarburile superioare cu dicloretan sau cu petrol lampant. Dioxidul de carbon se elimină cu soluţii amoniacale.

Reacţia acetilenei decurge după schema cu adiţie de acid clorhidric 96–98%, faţă de reacţia stoichiometrică la temperatura de 120–180 °C, pe catalizator de clorură mercurică, presiunea parţială a acetilenei fiind de 0,6 atm. Clorura de vinil se recuperează prin absorbţie în dicloretan, urmată de desorbţie.

Clorurarea etenei se efectuează în soluţie de dicloretan, cu clorura ferică drept catalizator (96–98% clor faţă de reacţia stoichiometrică, 4–5 atm, 50–70 °C). Dicloretanul se purifică prin distilare succesivă în două coloane.

Cracarea termică are loc la 450–550 °C şi 7 atm, în absenţa catalizatorilor. Gazele de reacţie, după răcire şi condensare parţială, pentru îndepărtarea răşinilor trec la turnul de separare a acidului clorhidric; după separare acesta este dirijat la secţia acetilenă, iar amestecul dicloretan şi clorură de vinil, la instalaţia de separare folosită pentru clorura de vinil produsă din acetilenă şi absorbită în dicloretan.

Obţinerea clorurii de vinil prin clorurarea etenei. Deşi procesul este aparent simplu, realizarea sa tehnică este complicată, din cauza reacţiilor secundare atât de adiţie cât şi de substituţie.

Gazele preîncălzite se amestecă în reactor, cu timp de staţionare de circa 1 s; se recomandă exces de etenă şi viteze superioare de curgere. Îndepărtarea căldurii de reacţie se realizează prin diluarea reactanţilor; se indică alternativ şi introducerea ambilor reactanţi la 25 °C, reacţia având loc la 325 °C.

Dificultăţile procesului se datorează în special transferului de căldură. Reacţiile secundare de clorurare distructivă complică mult operarea, separându-se negru de fum şi formându-se produşi de clorurare avansată.

În condiţiile următoare:

Concentraţia în etenă a hidrocarburilor, %	98
Concentraţia clorului, %	100

procesul poate fi realizat cu randament de 65–67%.

Prin realizarea reacţiei de clorurare în medii de săruri topite (topitură de KCl-$CaCl_2$ sau KCl-$ZnCl_2$), la următoarele compoziţii ale topiturii, în %:

– KCl	35,9
– $CaCl_2$	64,1
Concentraţia etenei, % min.	98
Concentraţia clorului, %	98–100
Conţinutul în oxigen, %	0,2
Temperatura de reacţie, °C	390–400
Raportul $C_2H : Cl_2$	2,5 : 1
Viteza de volum (la 1 1 săruri), 1/h • g	600

transferul de căldură se ameliorează. Pentru 1 t clorură de vinil se consumă 1,9 t clor şi 0,6 t etenă şi se obţin 0,3 t acid clorhidric.

Simultan se formează clorură de viniliden (10–12%, 150 kg/t clorură de vinil), dicloretan (7–10%, 100 kg/t clorură de vinil) şi policloruri superioare (7–10%).

Schema tehnologică a instalaţiei este reprezentată în figura 3.1.10.

În alte variante se indică folosirea de catalizatori de cărbune activ impregnat cu 10–25% $CaCl_2$ sau $SrCl_2$, la 300–325 °C, cu încărcări de amestec egal etenă-clor de 20–30 l/l catalizator • h folosind etena diluată.

Prezența unor cantități controlate de dicloretan evită formarea produșilor de adiție [15].

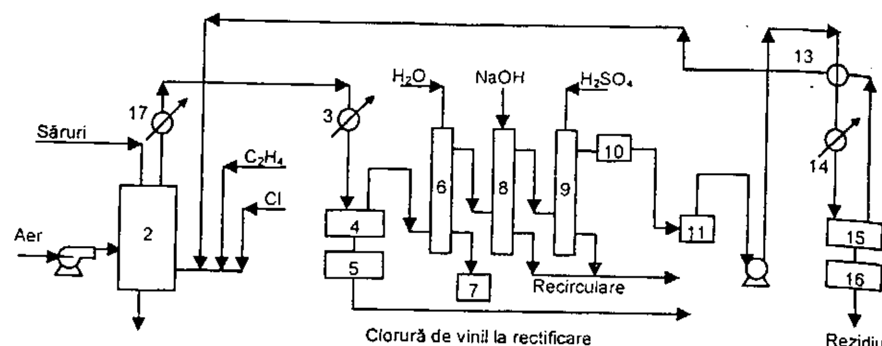


Fig. 3.1.10. Schema instalației de fabricare a clorurii de vinil prin clorurarea etenei în mediu de săruri topite:
1 – suflantă; 2 – reactor; 3 – condensator; 4 – separator de gaze; 5 – recipient pentru produse organice clorurate; 6, 8, 9 – coloane de spălare; 7 – recipient pentru acid clorhidric; 10 – vas intermediar; 11 – vas tampon; 12 – compresor; 13 – schimbător de căldură; 14 – condensator; 15 – separator de gaze (4 atm); 16 – recipient; 17 – răcitor.

Oxiclorurarea etenei. Mai mult de 90% din producția mondială de clorură de vinil se bazează pe procedee tehnologice care utilizează etena ca materie primă, iar din acestea cca. 85% sunt procedee bazate pe oxiclorurarea etenei cu aer sau oxigen.

Deși clorurarea directă a etenei, comparativ cu oxiclorurarea, se caracterizează prin investiții mai mici și cheltuieli de operare mai scăzute la aceeași calitate a clorurii de vinil, prezintă dezavantajul obținerii simultane, din proces, a unei cantități importante de acid clorhidric rezidual impurificat cu substanțe organice, care trebuie valorificat local.

În procedeele industriale de piroliză a dicloretanului aplicate curent se obțin: 0,55 moli de clorură de vinil pentru fiecare mol de dicloretan și 1 mol de acid clorhidric pentru fiecare mol de clorură de vinil.

Datorită acestui fapt, procedeele moderne de fabricare a clorurii de vinil din etenă sunt o îmbinare a unor procese de clorurare directă și de oxiclorurare, pentru a mări cantitatea de dicloretan supusă procesului de piroliză și a unei valorificări mai raționale a clorului. În acest fel se poate obține 1 mol de clorură de vinil pentru fiecare 0,5 moli dicloretan descompus.

În figura 3.1.11 se prezintă schema pe operații a unei instalații industriale în care sunt utilizate procedeele de clorurare directă a etenei și oxiclorurarea etenei cu acid clorhidric rezidual și aer.

În figura 3.1.12 se prezintă schema tehnologică a unei instalații industriale, care are la bază schema pe operații prezentată în figura 3.1.11.

În procedeul de clorurare directă aplicat de Sttaufer, etena și clorul reacționează în fază lichidă în condiții de proces riguros controlate, obținându-se dicloretan cu o concentrație de 99,7%. Produsul provenit din reactoarele de clorurare directă este apoi amestecat cu dicloretanul provenit din reactoarele de oxiclorurare a etenei cu acid clorhidric, spălat și distilat pentru îndepărtarea apei, fracțiunilor ușoare și a fracțiunilor grele. Dicloretanul concentrat și purificat este descompus termic cu o conversie de 50–55% în cuptorul de cracare, obținându-se un amestec de clorură de vinil și acid clorhidric; urmează faza de răcire și condensare a produselor de cracare și apoi de separare a acidului clorhidric, a clorurii de vinil și a dicloretanului nedescompus. Acidul clorhidric este recirculat în secția de oxiclorurare a etenei, iar dicloretanul nereacționat este reciclat la purificare în vederea recuperării acestuia.

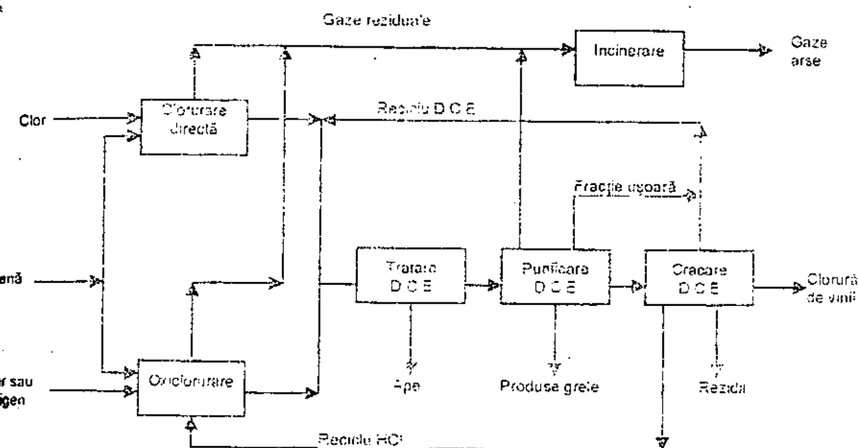


Fig. 3.1.11. Schema de operații pentru fabricarea clorurii de vinil.

În secția de oxiclorurare se folosesc reactoare tubulare cu catalizator în strat fix, peste care se trece amestecul de etenă-aer și acid clorhidric recirculat de la descompunerea dicloretanului. Se lucrează în exces de etenă și de aer pentru a se asigura conversia totală a acidului clorhidric. Căldura de reacție se îndepărtează cu ajutorul sistemului de generare a aburului, prin evaporarea apei folosită pentru preluarea căldurii.

Față de schema obișnuită de obținere a clorurii de vinil descrisă anterior și prezentată în figura 3.1.11, procedeului i-au fost aduse unele perfecționări și anume:

– utilizarea oxigenului în locul aerului în secția de oxiclorurare a etenei, ceea ce conduce la scăderea randamentului în produse secundare de reacție și deci la creșterea selectivității în dicloretan. Totodată se obține o creștere a conversiei acidului clorhidric. Procedeul necesită însă purjarea unei cantități de etenă pentru controlul concentrației substanțelor inerte și o instalație de recuperare a etenei din gazele de la purjare;

– utilizarea reactoarelor în strat fluidizat pentru faza de oxiclorurare: Mitsui Toatsu Japonia, Stone-Webster + Badger – SUA, UHDE – Germania care asigură un control termic mai eficient al fazei de reacție precum și utilizarea oxigenului în locul aerului.

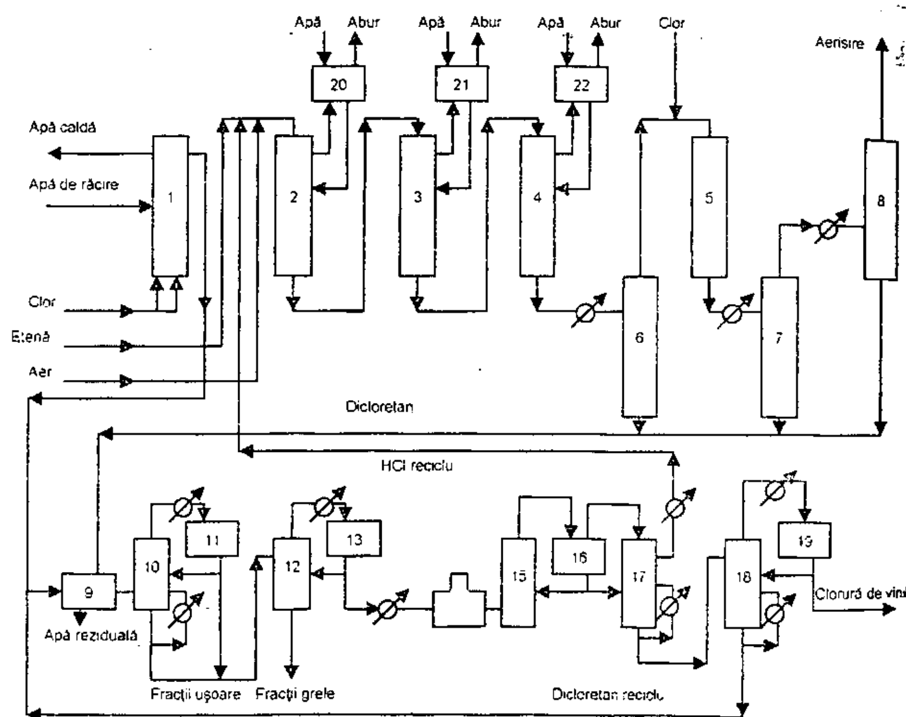


Fig. 3.1.12. Schema tehnologică a unei instalații pentru fabricarea clorurii de vinil prin clorurarea directă și oxiclorurare: 1 – reactor de clorurare directă; 2, 3, 4, 5 – reactoare de oxiclorurare, 6, 7, 8 – coloane de separare; 9 – vas colector dicloretan; 10 – coloană purificare dicloretan; 11 – vas de reflux; 15 – coloană de răcire; 16 – vas de acumulări; 17, 18 – coloane separare acid clorhidric; 19 – coloană purificare clorură de vinil; 20, 21, 22 – recuperatoare de căldură cu producere de abur.

Aplicarea tehnologiei în strat fluidizat conduce la obținerea simultană din proces și a unor produși clorurați, cum sunt: tricloretena, tricloretan și alți produși (Rhome-Poulenc-Franța).

– Stauffer a realizat clorurarea directă a etenei în reactoare care pot fi operate în condiții apropiate punctului de fierbere al amestecului de reacție, folosind procedeul denumit *clorurarea la temperatură ridicată*. În acest sistem, reactorul are rolul unui refierbător pentru sistemul de purificare al dicloretanului format.

În figura 3.1.13 se prezintă sistemul de clorurare directă la temperatură ridicată (Stauffer) [4].

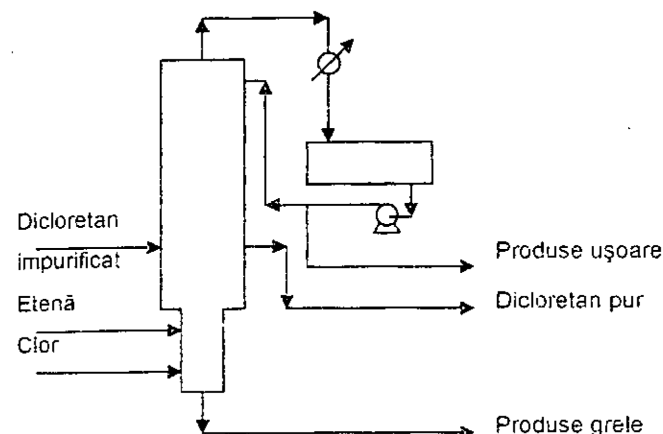
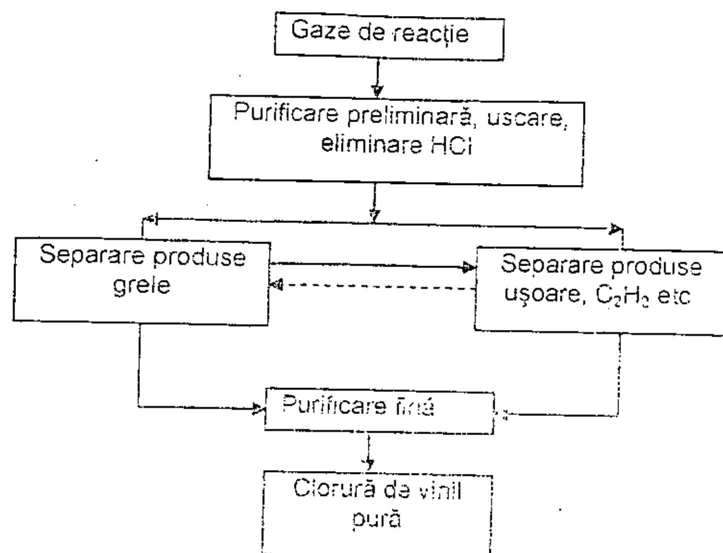


Fig. 3.1.13. Clorurarea directă a etenei la temperatură ridicată.

Dicloretanul purificat se obține ca o fracție laterală din coloana de distilare, iar fracțiunile ușoare sunt eliminate ca produs de vârf. Alimentarea normală a coloanei o constituie dicloretanul provenit de la oxiclorurare și de la reciclu. Aplicarea acestui sistem de reacție-distilare-separare conduce la economii semnificative de energie, provenite din eliminarea aburului necesar pentru refierbător și din reducerea pierderilor de căldură în apa de răcire a produselor ușoare ce se separă din sistem.

Separarea și purificarea clorurii de vinil. Gazele care rezultă din procedeele de sinteză ale clorurii de vinil descrise anterior au compoziție diferită (tabelul 3.1.13), în funcție de procedeul aplicat. Clorura de vinil pură se izolează însă după procedee asemănătoare, formate în principal din succesiunea următoare de operații:



Tabelul 3.1.13

Compoziția clorurii de vinil brute

Componentul	Procedeul		
	Hidroclorurarea acetilenei	Dehidroclorurarea dicloretanului	
		Fază lichidă	Fază gazoasă
Clorură de vinil, %	80	65–90	59,5
1, 1-Dicloretan, %	–	4–6	[illegible]
1, 2-Dicloretan, %	–	–	40
Alți produși cu temperatura de fierbere înaltă, %	–	–	0,5
Acetaldehidă, %	0,2	–	–
Acetilenă, %	0,5	0,2–0,8	–
Apă, %	1,5[1)]	0,5–0,6	–
H_2+ N_2, %	5–7	–	–

[1)] Exprimată în g/m^3

Rectificarea clorurii de vinil în vederea purificării finale se poate realiza în două variante:

- la temperatură joasă și presiune normală;
- la temperatură ambiantă și presiune înaltă.

Criteriile de alegere a unuia dintre cele două procedee sunt legate mai mult de disponibilitatea și de prețul utilităților și mai puțin de considerente tehnice. Puritatea finală care poate fi atinsă este foarte

apropiată, dar rectificarea la temperaturi joase poate asigura o clorură de vinil cu o puritate superioară.

Separarea clorurii de vinil la temperaturi joase și presiune normală. Instalația este reprezentată în figura 3.1.14.

Gazele de reacție rezultate din reactoarele de sinteză conțin, în afară de clorura de vinil și acid clorhidric, acetilenă, acetaldehidă, dicloretan, gaze inerte etc.

Anterior purificării este necesară îndepărtarea acidului clorhidric, operație care se execută prin spălarea cu apă, urmată de uscarea amestecului de gaze deoarece, în prelucrările ulterioare, care se bazează pe lichefierea clorurii de vinil la temperaturi joase (–15 °C), prezența umidității ar provoca înghețarea aparatelor.

Din reactor, gazele cu temperatura cuprinsă între 80 și 200 °C, în funcție de poziția zonei de reacție, intră într-un turn de adsorbție cu cărbune activ care are rolul de a reține clorura de mercur antrenată de curentul de gaze din reactor. Din turnul de adsorbție, gazele sunt introduse la baza coloanei 2 de absorbție a acidului clorhidric în apă.

Coloana se stropește inițial cu apă, iar apoi se recirculă soluția de acid clorhidric până la obținerea unei concentrații de 26–28%.

Soluția de acid clorhidric iese din coloană la o temperatură de 60 °C și trece printr-un răcitor de grafit pentru a se răci la 30-35 °C, după care este evacuată; din ea se poate recupera eventual acidul clorhidric.

Gazele, în parte neutralizate, cu o temperatură de 55 °C, care conțin o cantitate mare de vapori de apă și o oarecare cantitate de acid clorhidric sunt răcite pentru ca să se condenseze cea mai mare parte din apă, împreună cu o bună parte din acidul clorhidric.

Condensatul format se recirculă în prima coloană de absorbție a acidului clorhidric, iar gazele cu urme de acid clorhidric sunt trimise la neutralizare cu soluție de 10% NaOH. În continuare, gazele de sinteză sunt supuse operației de uscare prin răcire cu solă de 0 °C, având loc condensarea practic totală a apei. Pentru a împiedica înghețarea apei condensate, înainte de intrare, în schimbătoarele de căldură se injectează gazelor, metanol. Dacă răcirea nu se face la temperaturi atât de joase este necesară completarea uscării prin trecere peste hidroxid de potasiu solid.

Gazele de sinteză uscate (0,05-0,1% H_2O) intră în partea inferioară a coloanei de rectificare cu talere. În această coloană se separă la bază fracțiunea cu produse grele (1,1-dicloretanul, 1,2-dicloretanul și acetaldehida), iar la partea superioară se degajă continuu clorura de vinil împreună cu acetilena rămasă nereacționată, și cu alte gaze (hidrogen, dioxid de carbon, azot) care au fost introduse în instalație odată cu reactanții.

Coloana de rectificare este prevăzută cu un fierbător tubular, iar încălzirea are loc în circuit închis cu etenglicol.

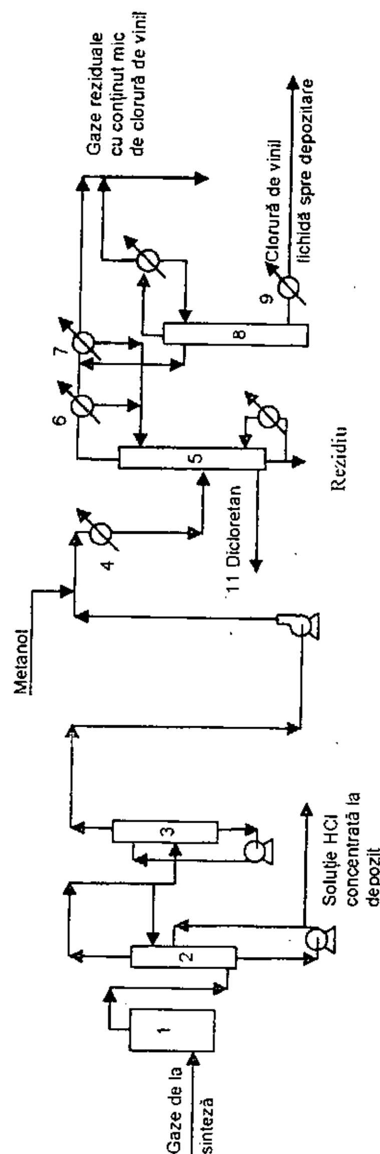


Fig. 3.1.14. Schema instalaţiei pentru separarea clorurii de vinil la temperatură joasă:
1 – turn de adsorbţie; 2 – coloană de spălare cu apă; 3 – coloană de neutralizare cu hidroxid de sodiu; 4, 6, 7 – condensatoare pentru clorura de vinil; 5 – coloană pentru separarea reziduurilor grele; 8 – coloană pentru degazarea acetilenei; 9 – răcitor pentru clorura de vinil pură.

Gazele care ies pe la vârful acestei coloane sunt răcite până la –30 °C; clorura de vinil se condensează fracţionat, separându-se în acest fel de acetilenă şi celelalte gaze (azot, hidrogen etc), necondensabile la această temperatură. Clorura de vinil lichidă formată în prima treaptă de condensare se reîntoarce în parte (20%) ca reflux la vârful primei coloane de rectificare, iar restul trece la coloana de degazare; gazele care nu au condensat în prima treaptă trec la a doua treaptă unde are loc condensarea unei noi cantităţi din clorura de vinil. Gazele necondensate în final, saturate cu vapori de clorură de vinil, trec în instalaţia pentru recuperarea acesteia, prin spălare cu tricloretenă, urmată de desorbţie.

Clorura de vinil lichidă provenită din separatoarele de faze ale treptelor de condensare intră în coloana de rectificare fină la vârful căreia are loc separarea acetilenei gazoase, dizolvată în clorura de vinil lichidă, la temperatura şi presiunea utilizată pentru condensare. Acetilena, împreună cu o cantitate de clorură de vinil antrenată, iese pe la vârful coloanei (la –20 °C) şi este răcită cu amoniac lichid (–35 °C), pentru ca vaporii de clorura de vinil antrenaţi să se condenseze (fig. 3.1.15); aceştia, după ce se separă de acetilenă, reintră în coloană, iar acetilena (60% clorură de vinil, 40% acetilenă) este recirculată fie în gazele brute de reacţie, fie la amestecătorul iniţial, de unde trece la contactare.

De la baza coloanei de degazare încălzită la –13 °C cu etenglicol, clorura de vinil, după răcire la –30 °C, se depozitează.

Ultimele două coloane de separare, cea de reziduu şi cea de degazare a acetilenei, pot fi aşezate şi în ordine inversă (fig. 3.1.15).

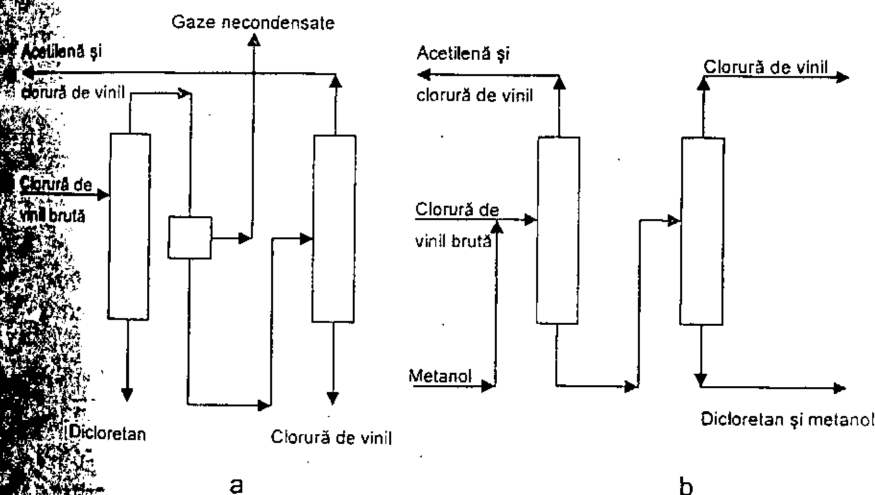


Fig. 3.1.15. Scheme ale instalaţiei de distilare a clorurii de vinil.

Separarea clorurii de vinil la temperatură ambiantă şi presiuni înalte.

Instalaţia este reprezentată în figura 3.1.16.

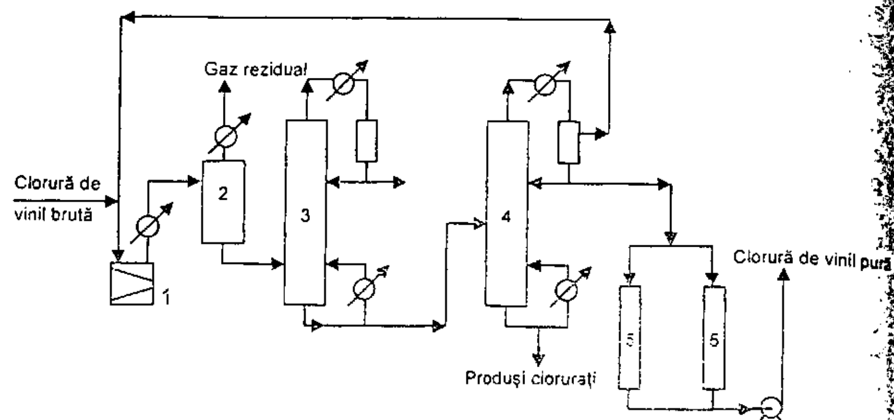


Fig. 3.1.16. Schema instalaţiei de separare şi rectificare sub presiune a clorurii de vinil: 1 – turbocompresor; 2 – separator de faze; 3 – coloană de degazare; 4 – coloană de rectificare; 5 – recipiente de colectare

După reţinerea acidului clorhidric din gazele de sinteză şi după neutralizare cu hidroxid de sodiu, gazele sunt uscate prin trecere peste hidroxid de sodiu şi de potasiu solid.

Din turnurile de uscare gazele trec la comprimare, până la o presiune de 6 kgf/cm^2. De la comprimare, gazele cu o temperatură de circa 100 °C intră la lichefiere. Lichefierea are loc prin răcire cu apă de 10–15 °C. Cea mai mare parte din clorura de vinil se lichefiază şi se colectează într-un vas tampon.

Gazele inerte (N_2, H_2, C_2H_2) nereacţionate care se separă şi care antrenează şi clorura de vinil trec într-un răcitor tubular răcit prin destinderea clorurii dc vinil lichide; astfel se mai lichefiază o parte din clorura de vinil antrenată cu gazele inerte.

Din vasul tampon, clorura de vinil brută lichidă (presiune 6 kgf/cm^2) trece la rectificare, într-o coloană prevăzută cu talere cu clopote. Baza coloanei este prevăzută cu o serpentină prin care circulă abur.

Prin distilare se separă fracţiunea de hidrocarburi clorurate cu temperatură de fierbere mai înaltă, în special 1,1-dicloretanul, care la această presiune fierbe la 132 °C.

Hidrocarburile clorurate se separă şi rămân în blazul coloanei, care lucrează la o temperatură de 70 °C, în timp ce clorura de vinil părăseşte coloana pe la partea superioară, la maximum 45 °C.

Clorura de vinil sub formă gazoasă se lichefiază într-un răcitor tubular şi o parte se întoarce ca reflux în coloană, iar restul intră într-o altă coloană în care se destinde de la presiunea de 6 kgf/cm^2. Prin această destindere se produce o vaporizare a gazelor inerte şi eliminarea lor. Baza acestei coloane este prevăzută cu serpentină de încălzire cu apă caldă de circa 35 °C. Gazele inerte care părăsesc coloana pe la partea superioară intră într-un răcitor tubular, cu scopul de a reţine clorura de vinil antrenată. Din baza coloanei, clorura de vinil lichidă, pură, trece printr-un răcitor tubular răcit cu apă industrială şi apoi la rezervorul de depozitare. În rezervoare, clorura de vinil se află sub o presiune de azot de 3,5 kgf/cm^2.

Separarea clorurii de vinil provenite de la cracarea dicloretanului

Instalaţia este reprezentată în figura 3.1.17.

Gazele de reacţie care conţin clorură de vinil, dicloretan, acid clorhidric, umiditate şi impurităţi organice sunt trecute într-o primă coloană de distilare în care se separă la bază dicloretan umed şi la vârf toţi ceilalţi produşi, care devin astfel uscaţi.

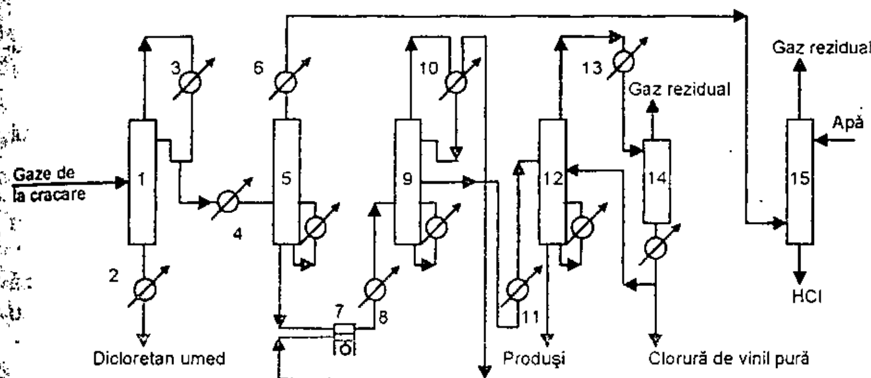


Fig. 3.1.17. Schema instalaţiei de separare a clorurii de vinil provenită de la cracarea dicloretanului:
1 – coloană de recuperare a dicloretanului umed; 2 – răcitor pentru dicloretan umed; 3, 4, 6, 8, 10, 11, 13 – răcitoare-condensatoare; 5 – coloană pentru desorbţia acidului clorhidric; 7 – compresor; 9 – coloană pentru separarea componentelor uşoare; 12 – coloană pentru rectificarea clorurii de vinil; 14 – separator de faze; 15 – coloană pentru absorbţia acidului clorhidric.

Gazele uscate sunt răcite şi condensate, obţinându-se o clorură de vinil care conţine pe lângă dicloretan şi impurităţi, acid clorhidric dizolvat. Acesta este desorbit într-o nouă coloană ca produs de vârf şi trimis la clorurarea oxidativă directă. Produsul de bază al acestei coloane este răcit şi trecut la o a treia coloană, în care se separă la vârf compuşii cu temperatură de fierbere mai joasă decât a clorurii de vinil, iar la bază clorura de vinil brută.

Rectificarea clorurii de vinil brute are loc în a patra coloană, prin vârful căreia este evacuată clorura de vinil pură.
Produsul de bază al coloanei de clorură de vinil pură, format din dicloretan şi clorură de vinil, este recirculat la prima coloană.

3.1.4. PROCEDEE MODERNE DE OBŢINERE A CLORURII DE VINIL (VCM)

3.1.4.1. Procedeul „Oxyvinyls la presiune scăzută"

Shaw Groupe – Stone Webster în calitate de contractor general, Badger pentru ingineria de bază şi Oxyvinyls ca licenţiator de proces au pus la punct un procedeu de oxiclorurare a etenei pentru fabricarea clorurii de vinil, încă din 1964, pe baza căruia s-au realizat peste 66 de unităţi industriale, cu o producţie de 9,8 milioane de tone pe an VCM şi cca. 15,4 milioane t/an dicloretan (EDC).

Procedeul „Oxyvinyls" constă în combinarea acidului clorhidric cu etenă şi oxigen în vederea obţinerii EDC, în reactoare care folosesc stratul fluidizat de catalizator, un suport solid impregnat cu clorură cuprică.

Corecta combinaţie a proprietăţilor fizice şi chimice ale catalizatorului asigură condiţii optime de fluidizare, randament şi selectivitate ridicate.

Reacţia puternic exotermă are loc în intervalul 210 °C–240 °C, căldura de reacţie fiind preluată prin intermediul unei serpentine interne a reactorului, rezultând o distribuţie uniformă a temperaturii în stratul fluidizat, fără „zone de supraîncălzire". Regimul termic din reactor se păstrează deasupra punctului de rouă pentru a evita formarea acidului clorhidric, cu acţiune puternic corozivă, ceea ce face posibilă construcţia principalelor echipamente de reacţie, din oţel carbon [10].
Caracteristicile principale ale procedeului sunt:

Oxiclorurarea

• O foarte bună distribuţie a reactanţilor în reactor, ceea ce produce o bună fluidizare, evită atriţia catalizatorului şi situaţiile periculoase ce ar putea rezulta din amestecul de etenă, acid clorhidric şi oxigen sau aer.

• Un sistem eficient de cicloane amplasate în interiorul reactorului menţine o distribuţie corectă a dimensiunilor particulelor de catalizator şi evită pierderile excesive ale acestuia.

• Serpentina de reacţie asigură un bun transfer de căldură şi producerea unui abur de medie presiune de cca. 10 atm.

• Reactoarele de oxiclorurare pot fi proiectate pentru producţii care variază între 40.000 t/an până la 330.000 t/an EDC, cu diametru de cca. 5,2÷5,5 m şi înălţime de cca. 27–28 m.

• Procedeul este flexibil, putând folosi atât oxigenul cât şi aer, în funcţie de opţiunea clienţilor [10].

Clorurarea directă

Fabricarea EDC prin clorurare directă este relativ simplă, procedeu în care etena şi clorul reacţionează în fază lichidă.

• Clorurarea are loc la temperatură relativ scăzută ceea ce conduce la scăderea vitezei de formare a produselor secundare şi la atingerea unei purităţi ridicate a EDC.

• Reactorul de clorurare directă foloseşte circulaţia naturală, fără echipamente dinamice, pentru mişcarea fluidelor.

• Folosirea unui sistem catalitic „în situ" pe bază de fier nu necesită echipamente speciale de activare şi depozitare.

• Sistemul de purificare a EDC constă în coloane standard de distilare confecţionate din oţel carbon [10].

Cracarea EDC

Cracarea termică şi purificarea VCM constau în dehidroclorurarea termică a EDC la VCM şi HCl, urmate recuperarea şi recircularea EDC neconvertit şi purificarea VCM formată.

Procedeul Oxyvinyl foloseşte cuptoare de cracare a EDC de mare capacitate, cu eficienţă termică ridicată, ceea ce conduce la consumurii energetice reduse [10].

Consumurile de materii prime şi utilităţi

Pentru o producţie anuală de 200.000 t/an VCM şi 40.000 t/an EDC, bilanţul de materiale se prezintă astfel:

Materii prime	10^3 t/an
Etenă	98,96
Clor	120,25
Oxigen	23,48
HCl	9,35
Total alimentare	252,04
Consumul de utilităţi	
Abur	22,600 t/h
Apă de răcire	7,612 m^3/h
Energie electrică	1,593 Mwh
Azot	600 Nm^3/h
Sodă caustică	638 kg/h

Investiţii

Pentru o instalaţie de VCM cu capacitatea de 240.000 t/an, efortul de investiţii estimat este de cca. 120 milioane de Euro, în limita bateriei tehnologice.

3.1.4.2. Procedeul Vinyls

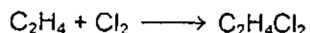
INEOS Vinyls în calitatea de licențiator și Simon – Carves din Anglia pentru ingineria de bază au pus la punct un procedeu de obținere a clorurii de vinil care cuprinde următoarele faze principale [11].

– Clorurarea directă la temperatură ridicată și la temperatură scăzută
– Purificarea dicloretanului (EDC)
– Oxiclorurarea
– Cracarea dicloretanului
– Purificarea clorurii de vinil

INEOS Vinyls Groupe produce cca. 1,4 milioane de tone pe an PVC și cca. 1,1 milioane de tone de VCM, pe baza procedeului propriu, în SUA, Anglia, Belgia, Germania și Italia. Începând cu 1 iulie 2005 EVC International N.V a cedat dreptul de licență lui INEOS.

• Clorurarea directă la temperatură ridicată

EDC se obține prin clorurarea directă a etenei în fază lichidă, potrivit reacției, în prezența catalizatorului de clorură ferică:



$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$

$FeCl_3$ – catalizator $\Delta H25\ °C = -52{,}2$ kcal/mol (–218 kJ/mol)

Componenții mai ușori decât dicloretanul sunt îndepărtați prin preluarea unei purje de la baza coloanei principale de distilare [11].

Reactorul de clorurare directă la temperatură ridicată este de formă verticală cuplat la un rezervor orizontal la ambele capete ale reactorului în formă de U, din oțel aliat rezistent la eroziune și coroziune.

Clorul și etena sunt alimentate prin intermediul unor regulatoare de debit, cu corecție de temperatură și presiune.

Regulatorul de alimentare al clorului acționează independent fiind programat pentru asigurarea debitului de EDC, iar regulatorul de etenă este programat să asigure automat raportul optim etenă /Cl_2.

Lichidul și vaporii de EDC se separă în rezervorul orizontal de unde vaporii intră într-un vas vertical umplut cu inele metalice, destinat să rețină urmele de clor nereacționat din faza de vapori. Din acest vas, vaporii sunt introduși în coloana de purificare a dicloretanului.

• Clorurarea directă la temperatură scăzută

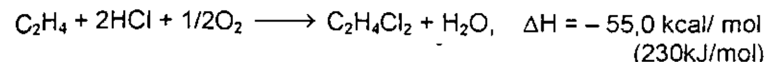
Amestecul de gaze care conține în special etenă se introduce în reactorul de clorurare directă la temperatură scăzută care conține o zestre de EDC în stare lichidă. Reactorul este operat cu un mic exces de etenă, controlat printr-un analizor în linie al gazelor.

Căldura de reacție este preluată prin recircularea EDC cu o pompă, printr-un răcitor extern, cu apă.

• Oxiclorurarea

Oxiclorurarea are loc într-o linie prevăzută cu două reactoare cu strat fix de catalizator, ambele în funcțiune simultan, care funcționează cu maximum de eficiență și în siguranță maximă.

Reacția chimică de formare a dicloretanului se prezintă în continuare:



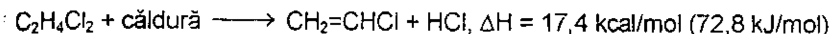
$C_2H_4 + 2HCl + 1/2O_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$, $\Delta H = -55{,}0$ kcal/ mol (230kJ/mol)

Reactoarele sunt operate în exces de etenă, iar căldura generată de proces este transmisă unui circuit de apă și transformată în abur de înaltă presiune.

Efluentul gazos care părăsește cele două reactoare intră în condensatoarele verticale cu tuburi de grafit, de unde amestecul celor două faze intră într-un vas de separare a etenei nereacționate de lichidul format din dicloretan și apă. Etena nereacționată este recirculată cu ajutorul unui compresor la reacție.

• Cracarea dicloretanului – EDC

Dicloretanul purificat este vaporizat, supraîncălzit în zona de convecție a cuptorului de cracare și apoi cracat în zona de radiație a cuptorului, potrivit reacției:



$C_2H_4Cl_2$ + căldură $\longrightarrow CH_2{=}CHCl + HCl$, $\Delta H = 17{,}4$ kcal/mol (72,8 kJ/mol)

După părăsirea serpentinei de reacție, amestecul de gaze format din VCM, HCl și EDC nereacționat este răcit brusc într-o coloană de „quench" cu circulație naturală.

• Purificarea VCM

În această secție, principalele produse de cracare anterior menționate sunt separate în constituenții, cu ajutorul unor coloane de fracționare: coloana de acid clorhidric, coloana de clorură de vinil și o mică coloană de stripare a VCM pentru îndepărtarea urmelor de HCl, încă dizolvate în produsul de vârf al coloanei de VCM (tabelul 3.1.14).

• Bilanțul de materiale

Tabelul 3.1.14

	Materii prime	Produse de reacție
Etenă	0,462 t	
Clor	0,595 t	
Oxigen	0,132 t	
VMC		1 t
Gaze		0,127 t
Fracțiuni ușoare		0,012 t
Fracțiuni grele		0,040 t
Apă reziduală		0,010 t
Total	1,189 t	1,189 t

- **Consumuri de utilităţi**

Consumurile sunt prezentate per tona de VCM

Abur	0,04 t/t_{VCM}
Apă de răcire	137 m^3/t_{VCM}
Electricitate	125 kW/t_{VCM}
Combustibil	707.000 $Kcal/t_{VCM}$

Investiţia necesară pentru o instalaţie cu capacitate de 250.000 t/an se estimează la 130 milioane Euro.

Calitatea clorurii de vinil

Clorura de vinil se prezintă sub formă de lichid incolor, clar ca şi apa, are mirosul pur eteric, slab dulceag şi următoarele caracteristici (tabelul 3.1.15 şi 3.1.16):

Clorură de vinil obţinută la cracarea dicloretanului:

Tabelul 3.1.15

Conţinutul în acetilenă, ppm max.	2,5
Conţinutul în acid clorhidric, ppm max.	5
Conţinutul în aldehide, ppm max.	5
Conţinutul în fier, ppm max.	0,2
Conţinutul în sulf, ppm max.	5
Conţinutul în nevolatile, % gr. max.	0,05
Conţinutul în apă, % gr. max.	0,03
Aciditatea (HCl), ppm max.	5

Clorură de vinil obţinută prin hidroclorurarea acetilenei:

Tabelul 3.1.16

Reziduu la evaporare, %	0,001
Conţinutul în acetilenă, %	0,009
Conţinutul în acid clorhidric, %	0,009
Conţinutul în aldehide, %	0,005
Conţinutul în componente cu temperatură de fierbere mai înaltă, % max.	0,005
Conţinutul în componente anorganice, %	0,005
Conţinutul în oxigen	lipsă în măsură maximă posibilă

Clorura de vinil se depozitează lichefiată sub presiune, în recipiente de oţel carbon sau aluminiu, evitându-se contactul cu flăcări sau cu suprafeţe calde, deoarece prezintă pericol de explozie şi de incendiu. Incendiile sunt deosebit de periculoase, fiind însoţite de degajarea de gaze foarte toxice.

Cisternele de cale ferată trebuie să fie izolate termic şi umplute maximum 84%. Ventilele nu trebuie să fie confecţionate din cupru sau aliaje de cupru, pentru a evita formarea acetilurilor explozive.

În concentraţie mare, clorura de vinil este anestezică; este iritantă pentru căile respiratorii. În stare lichidă, în contact cu pielea, poate provoca leziuni prin evaporare rapidă şi îngheţ. Limita admisă în aer este de 500 ppm.

Pentru expuneri mai îndelungate, limita coboară la 10 ppm.

- **Consideraţii tehnico-economice**

Principalele procedee industriale de producere a clorurii de vinil anterior discutate pot fi grupate conform schemei din figura 3.1.18.

Primul procedeu de hidroclorurare a acetilenei are aplicabilitate restrânsă. Avantajele acestui procedeu sunt: aparatură simplă, radamente mari, consum mic de energie electrică. Economicitatea procedeului este determinată de costul acetilenei.

În condiţiile de preţ actuale ale materiilor prime, procedeul de obţinere a VCM din acetilenă este mai rentabil atunci când preţul petrolului depăşeşte 80 USD/baril, iar procedeeul de obţinere a VCM din etenă este de preferat atunci când preţul petrolului scade sub 80 USD/baril

În procedeele 2, 3 şi 4 în care are loc cracarea dicloretanului la clorura de vinil, numai jumătate din cantitatea de clor apare în produsul final. Din punct de vedere economic este necesară recuperarea clorului din acidul clorhidric produs. Instalaţiile respective sunt însă complexe, reactoarele necesită oţeluri inoxidabile, consumul de clor este relativ mare şi se impune o puritate avansată a reactanţilor. Dacă piroliza dicloretanului se efectuează în prezenţa de catalizatori, atunci investiţiile se măresc datorită instalaţiei de preparare a catalizatorului.

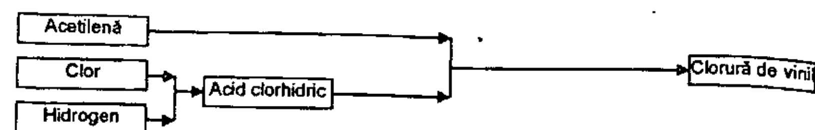
În procedeul 2 clorul „pierdut" este recuperat sub formă de clorură de vinil, prin reacţia acidului clorhidric cu acetilenă. În acest procedeu, pentru 1 t clorură de vinil sunt necesare 0,460–0,470 t etenă şi 1200 t clor. Din acestea se formează ca produs secundar circa 0,600 t acid clorhidric diluat, care, combinat cu 0,450 t acetilena, formează în plus 1 t clorură de vinil.

În procedeele 3 şi 4 se recuperează clorul din acidul clorhidric cu catalizatori tip Deacon, făcându-l disponibil pentru reacţia cu etenă proaspătă.

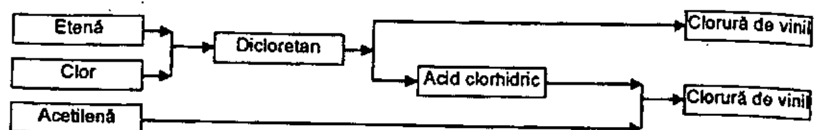
Procedeul 4 diferă de procedeul 3, prin faptul că acidul clorhidric este oxidat la clor în prezenţa etenei, astfel încât aceasta este clorurată de clorul născând. În acest caz, randamentul şi eficienţa reacţiei sunt mai bune, astfel încât costurile sunt ceva mai mici decât în cazul procedeului 3.

Importanţa procedeelor 2, 3 şi 4, care folosesc clorurarea oxidativă, derivă din debuşeul limitat pentru acid clorhidric, neutilizat şi evacuat ca reziduu în multe locuri, deoarece este necomercializabil aşa cum rezultă de la piroliza dicloretanului, datorită impurificării cu substanţe organice.

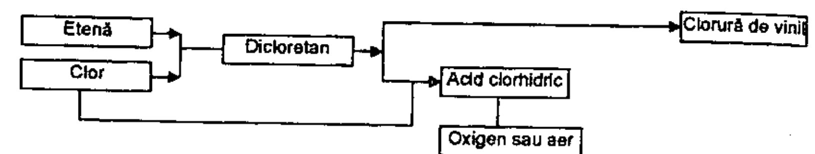
În procedeul 5 se generează atât acetilenă cât şi etenă, prin cracarea unei fracţiuni de benzină; fără a separa cei doi intermediari, acetilena se transformă în clorură de vinil care se separă înainte de a se transforma, iar etena în clorură de vinil, trecând prin intermediul dicloretanului. Acest procedeu nu diferă în principiu de procedeul 2, diferenţa între ele constând în prepararea şi folosirea simultană a hidrocarburilor neseparate; din această cauză, deşi investiţiile sunt mai mari, costul produsului ar trebui să fie mai mic.



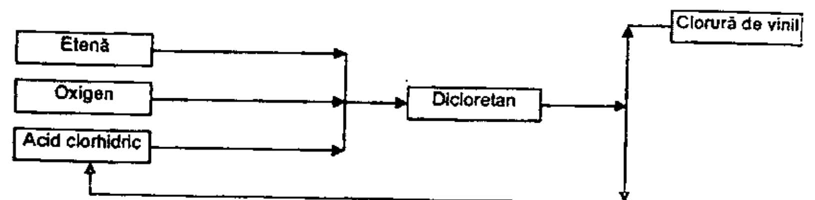
Procedeul 1



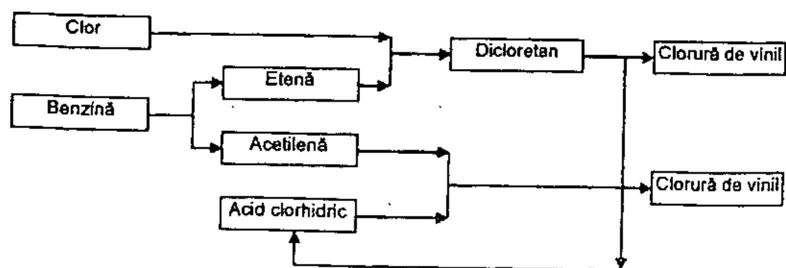
Procedeul 2



Procedeul 3



Procedeul 4



Procedeul 5

Fig. 3.1.18. Procedee de fabricare a clorurii de vinil.

Caracteristicile materiilor prime şi consumul de utilităţi

Acetilena, folosită în procedeul de hidroclorurare, trebuie să îndeplinească următoarele condiţii de calitate:

C_2H_2	min. 99,76% vol.	C_3H_8	max. 0,0015% vol.
$O_2 + N_2$	max. 0,12% vol.	propadienă	max. 50 ppm
CO_2	max. 0,08% vol.	1,3 butadienă	max. 100 ppm

Acidul clorhidric provenit din procedee de sinteză sau de la clorurări organice:

HCl	min. 95% vol.
Clor legat organic	max. 5 000 ppm
Apă	50 ppm

Etenă pentru procedeul prin clorurare sau oxiclorurare:

C_2H_4	min. 98–99% gr.	CO	max. 20 ppm
C_2H_2	max. 0,3% gr.	H_2S	max. 5 ppm
CO_2	max. 1,0% gr.	NH_3	max. 10 ppm

Pentru fabricarea dicloretanului sunt necesare următoarele consumuri de materii prime:

Etenă t/t_{DCE}	0,285–0,290
Clor t/t_{DCE}	0,745
sau	
Acid clorhidric t/t_{DCE}	0,750–0,760

În procedeul de obţinere a clorurii de vinil din acetilenă rezultă simultan şi următoarele cantităţi de produse secundare:

Acid clorhidric (sol. 28 : 32%)	cca. 0,85 t/t_{CV}
Compuşi organici cloruraţi	cca. 0,014 t/t_{CV}

În procedeul de obţinere a clorurii de vinil prin oxiclorurarea etenei se obţine simultan şi un produs rezidual lichid, de ordinul a 45–50 kg/t_{CV}, care conţine cloropren, dicloretan, tricloretan şi alţi compuşi cloruraţi. Gazele reziduale provenite din reactorul de sinteză şi care conţin etenă nereacţionată (cca. 13% vol.), CO_2, H_2, N_2, reprezintă cca. 8 Nm^3/t_{CV}.

În tabelul 3.1.17 se prezintă o comparaţie a principalilor indicatori tehnico-economici pentru procedeele de fabricare a clorurii de vinil [1,12, 13].

Costuri de producţie şi preţ de cost. Se ivesc dificultăţi în efectuarea calculului costurilor de producţie şi a preţului de cost a clorurii de vinil rezultate prin procedeele prezentate, deoarece costul materialelor, al energiilor şi al echipamentelor variază simţitor cu un număr de factori locali, astfel încât între procedee ca atare nu se poate face o comparaţie, înaintea cunoaşterii situaţiei locale date [13].

Tabelul 3.1.17

Comparaţia procedeelor de fabricare a clorurii de vinil

Denumirea parametrilor	Acetilenă + HCl	Etenă: Clorurare directă	Etenă: Oxiclorurare	Etenă: Cracare DCE
Condiţii de reacţie				
Presiune, atm	15	–	15	30
Temperatura, °C	155–185	84	225–325	500–550
Catalizator	$HgCl_2$	$FeCl_3$	$CuCl_2$	–
Reactanţi	$C_2H_2 + Cl_2$	$C_2H_2 + Cl_2$	$C_2H_2 + HCl + O_2$	DCE ($C_2H_4Cl_2$)
HCl min. 95,00% vol.	1 : 1,06 (mol)	molar	–	–
Coroziune	HCl	Cl_2 + HCl	HCl + H_2O	HCl
Calitatea materiilor prime	Acetilenă min. 99,00% vol	Etenă 98,99% vol	HCl din cracare DCE	DCE 99,95%
Calitatea CV		Cl_2 min. 96% vol.	–	–
Grad de polimerizare	99,95%gr	–	–	99,95% gr

Bibliografie

[1] I. Velea şi Gh. Ivănuş, *Monomeri de sinteză*, vol. 1, Editura Tehnică, 1989.
[2] M. Rossberg şi alţii, *Chlorinated Hydrocarbons Wilmann's*, Encyclopedia of Industrial Chemistry 2006, Wiley – VCH, Weinheim.
[3] - -, *Vinyl Chloride* (VCM) Product Profile European Chemicals News, 30 Septembrie 2002.
[4] - -, *Ethylene dichloride* (EDC), Product Profile, European Chemical News Aprilie, 2002.
[5] - -, Tecnon Orbichem – 2009.
[6] - -, European Chemical News, 30 septembrie 2002.
[7] Mc. Person şi alţii, Hydrocarbon Processing, martie 1979.
[8] D. Gordon şi alţii, US. Patent, 4.048.823 din 1977
[9] I.G. Mamedaliev şi alţii, Doke. Akad. Nauk Azerb. URSS 18, 1962.
[10] - -, Oxyvinyls VCM technology, Noiembrie 2004.
[11] - -, INEOS Vinyls VCM process, Martie 2008.
[12] Gh. Stănescu, *Tehnologii petrochimice*, Editura Dobrogea, Constanţa, 2006.
[13] Gh. Ivănuş, *Modernizarea fabricaţiei de clorucă de vinil de la Oltchim Râmnicu Vâlcea*, Studiu de caz – 2010.

3.2. CLORURĂ DE VINILIDEN

Clorura de viniliden cunoscută şi sub denumirea de 1,1 dicloretenă, cu formula $Cl_2C=CH_2$ este un produs organic clorurat, puternic inflamabil, lichid incolor cu miros pătrunzător, insolubil în apă, dar solubil în etanol, dietileter, acetonă, benzen şi cloroform.

Deşi formează şi homopolimeri, clorura de viniliden se întrebuinţează mai cu seamă drept comonomer în producţia de copolimeri cu clorura de vinil, acrilonitrilul şi acizi acrilici, cărora le conferă proprietăţi deosebite de rigiditate, rezistenţă mecanică şi la solvenţi. Copolimerii clorurii de viniliden se utilizează în special ca pelicule de acoperire pentru impermeabilizarea de suporturi (copolimeri cu clorura de vinil, acrilaţi, acrilonitril), ca folii fără suport (copolimeri cu clorura de vinil) şi sub formă de fibre sintetice (copolimeri cu clorura de vinil şi acrilonitril).

Se mai cunosc copolimeri ai clorurii de viniliden cu stirenul, butadiena, izoprenul etc. însă de importanţă mai mică.

Ca şi alţi compuşi organici nesaturaţi, clorura de viniliden poate polimeriza cu formarea policlorurii de viniliden, produs cu largă utilizare ca folie de ambalaj, numită şi „Saran". Saranul a fost descoperit din întâmplare în 1933 în laboratoarele firmei Dow Chemical Company, când un laborant, Ralph Wiley a avut unele dificultăţi în spălarea vaselor în care efectua cercetări care vizau obţinerea unor produse de curăţare uscată [2].

Saranul a fost obţinut la început sub formă de „spray" utilizat pentru avioanele de vânătoare americane şi mai apoi in industria de automobile pentru protecţia echipamentelor. Ulterior cercetările efectuate de Dow Chemical Company au condus la purificarea polimerului eliminând culoarea verde şi mirosul neplăcut. În 1949 Saranul a devenit folia de polimer binecunoscută pentru depozitarea şi păstrarea în stare proaspătă a alimentelor. Folia de Saran a devenit apoi un „brand" al S.C. Johnson and Son, iar în Japonia este cunoscută sub denumirea de Asahi Kasei, în timp ce în alte regiuni denumirea comercială de Saran este deţinută în continuare de Dow Chemical Company [2].

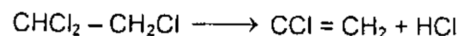
În anul 1990, cercetările au arătat că Saranul, ca de altfel şi mulţi alţi produşi cloruraţi, prezintă pericol pentru sănătatea oamenilor, mai cu seamă în cazul alimentelor preparate în cuptoare cu microunde. Ca urmare, începând din 2004, Saranul a fost înlocuit de polietilenă pentru utilizările de ambalare ale alimentelor.

3.2.1. POSIBILITĂŢI DE OBŢINERE

Sinteza industrială a clorurii de viniliden se realizează prin dehidroclorurarea 1,1,2 – tricloretanului, obţinut la rândul său din clorură de

vinil şi clor sau termic şi catalitic din 1,1,1 – tricloretan, care se obţine prin clorurarea 1,1 – dicloretanului.

Dehidroclorurarea 1,1,2 – tricloretanului se poate realiza cu alcalii, sinteza practicându-se în diferite variante industriale, potrivit reacţiei [1]:



$$CHCl_2 - CH_2Cl \longrightarrow CCl = CH_2 + HCl$$

Pentru fixarea acidului clorhidric se folosesc soluţii alcaline (NaOH, KOH) sau suspensii (lapte de var) ori substanţe bazice organice (trietilamină etc.) [3].

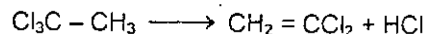
Metodele pirolitice, interesante prin posibilitatea relativ simplă a producţiei în sistem continuu, ridică unele dificultăţi, cum sunt:

- condiţii severe de coroziune, din cauza formării acidului clorhidric liber;
- caracterul neselectiv al reacţiei şi formarea de produse secundare – dicloretene simetrice – în cantităţi mari.

Piroliza necatalitică se realizează la 400–500 °C, în prezenţa de cantităţi mici de clor sau oxigen (0,5%), care măresc conversia. Se obţine clorura de viniliden, cis 1,2- dicloretenă şi trans – 1,2 – dicloretenă în raport de 4:1:1.

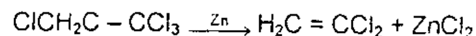
Piroliza catalitică se realizează la 400–450 °C, cu catalizator de $CuCl_2$ depus pe piatră ponce. În prezenţa metanolului care leagă acidul clorhidric formând clorură de metil, reacţia se realizează la 300 °C, pe gel de AlO_3.

Dehidroclorurarea 1,1,1-tricloretanului are loc la 320 °C, cu timp de contact 2,5 s, atingându-se un randament de 90%, pe catalizatori de Bi şi V:



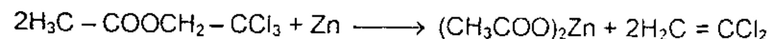
$$Cl_3C - CH_3 \longrightarrow CH_2 = CCl_2 + HCl$$

Din tetracloretan-asim, prin tratare cu zinc, cadmiu sau fier la temperatură înaltă, în prezenţa apei, se formează clorură de viniliden:



$$ClCH_2C - CCl_3 \xrightarrow{Zn} H_2C = CCl_2 + ZnCl_2$$

În mod asemănător, din acetat de tricloretil se formează, în soluţie alcoolică, clorură de vinilinden:

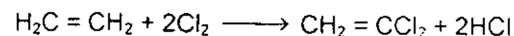


$$2H_3C - COOCH_2 - CCl_3 + Zn \longrightarrow (CH_3COO)_2Zn + 2H_2C = CCl_2$$

Clorurarea 1,2-dicloretanului la 450 °C, la un raport dicloretan-clor de 1:0,7, duce la formarea unui amestec complex conţinând clorură de viniliden ca şi în cazul clorurarii 1,1-dicloretanului.

La clorurarea etanului, la 450–600 °C, alături de clorură de vinil se formează şi clorură de viniliden.

Clorurarea necatalitică a etenei:



$$H_2C = CH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CH_2 = CCl_2 + 2HCl$$

la raport etenă-clor de 4:1, într-un reactor vertical în care circulă şi un agent termic pe catalizator $AlCl_3$, NaCl, $FeCl_3$ sau în baie de săruri duce la un

amestec complex (dicloretan, clorură de vinil etc.), în care clorura de viniliden reprezintă circa 20%.

Clorurarea acetilenei dă pe lângă tetracloretan şi clorură de viniliden; şi în reacţia metanului cu clorul, la 575–600 °C, la timpi de contact de 1,5 s, pe lângă clor-metani se formează şi clorură de viniliden [1].

Sinteza de laborator a clorurii de viniliden se efectuează prin picurarea 1,1,2-tricloretanului peste soluţie alcoolică de hidroxid alcalin sau var la 60–75 °C sau 1,1,1,2-tetracloretanului peste granule de zinc şi apă. Gazul degajat se culege printr-un condensator ascendent termostatat la o temperatură superioară temperaturii de fierbere a clorurii de viniliden, se condensează în atmosferă de azot, se spală cu apă şi se usucă. Randamentul atinge 90%.

Clorura de viniliden se poate obţine prin încălzirea tricloretanului cu clorhidrat de 2-fenil sau 2-metil-4-etil-imidazol la 270 °C, cu o viteză volumară de 150 h^{-1}, la o conversie de 18% faţă de tricloretan.

În procesul dehidroclorurării continue a tricloretanului la 300–400 °C, peste un catalizator format din hidroxidul unui metal alcalin pe silicagel, se obţin următoarele produse principale: clorură de viniliden, *cis*-1,2-dicloretenă şi *trans*-1,2-dicloretenă. Selectivitatea catalizatorilor creşte în ordinea: LiOH < NaOH < KOH < RbOH < CsOH, adică odată cu raza ionica a metalului alcalin. Dehidroclorurarea selectivă a tricloretanului are loc pe centri alcalini ai catalizatorului, pe când centrele acide au un rol de inhibitor.

Activitatea catalitică remarcabilă a clorurii de cesiu pe suport de silicagel pentru dehidroclorurarea selectivă a 1,1,2-tricloretanului la clorură de viniliden a fost verificată la 120 °C [4].

3.2.2. TEHNOLOGIE

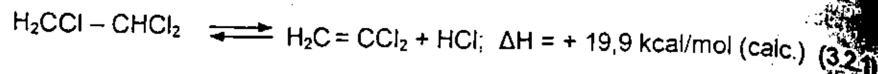
În industrie se aplică dehidroclorurarea tricloretanilor, compoziţia clorurii de viniliden rezultate diferind după cum se pleacă de la 1,1,1-sau 1,1,2-tricloretan, ultimul fiind mai frecvent utilizat (tabelul 3.2.1).

Tabelul 3.2.1

Compoziţia clorurii de viniliden în funcţie de materia primă

Compoziţia	Materia primă:	
	1, 1, 1 – triclor - etan	1, 1, 2 – tricloretan
Clorură de viniliden	> 99,6% gr.	> 99,6% gr.
trans-1, 2-Dicloretenă	<0,1% gr.	0,1% gr
cis-1, 2-Dicloretenă	–	urme
1,1-Dicloretan	0,2% gr.	0,01% gr.
Cloroform	<0,1% gr	–
Cloracetilenă	10 ppm	200 ppm
Apă	Sub 50 ppm	Sub 50 ppm

Dehidroclorurarea tricloretanului este o reacție de echilibru:



$$H_2CCl - CHCl_2 \rightleftharpoons H_2C = CCl_2 + HCl;\ \Delta H = +\ 19{,}9\ kcal/mol\ (calc.) \quad (3.2.1)$$

Descompunerea termică a 1,1,2-tricloretanului este o reacție de ordinul 1 (fig. 3.2.1). Oxigenul și clorul, la concentrații de 0,5% gr. au un efect inductiv (fig. 3.2.2).

Pentru reacția de formare a clorurii de viniliden prin piroliză, constanta de viteză este dată de ecuația:

$$k_1 = -\ 49{,}600/4{,}57\ T + 12{,}6$$

calculată din energiile de disociere a legăturilor, din entropiile radicalilor și ale stărilor activate, în concordanță cu ecuația experimentală [5]:

$$k_{1exp} = -\ 47{,}900/4{,}57\ T + 12{,}53$$

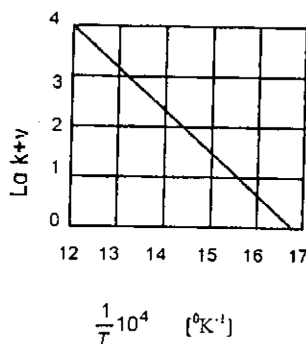


Fig. 3.2.1. Cinetica reacției descompunerii termice a 1,1,2 – tricloretanului.

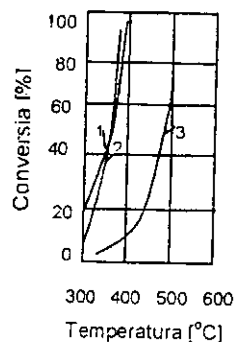
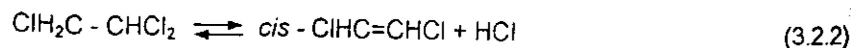
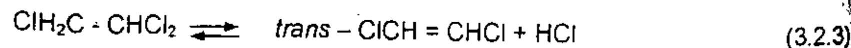


Fig. 3.2.2. Inițierea descompunerii termice a 1, 1, 2 – tricloretanului: 1 – cu clor; 2 – oxigen; 3 – fără adiție.

Totodată au loc și reacțiile de formare a izomerilor simetrici *cis* și *trans*:



$$ClH_2C - CHCl_2 \rightleftharpoons cis - ClHC{=}CHCl + HCl \quad (3.2.2)$$



$$ClH_2C - CHCl_2 \rightleftharpoons trans - ClCH = CHCl + HCl \quad (3.2.3)$$

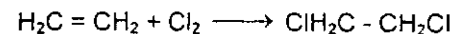
Constantele de echilibru la 0 și la 600 °C pentru reacțiile (3.2.1 – 3.2.3) sunt date în tabelul 3.2.2. Cu cât temperatura este mai joasă, reacția (3.2.1) este mai favorizată compartiv cu reacțiile (3.2.2) și (3.2.3), în care se formează produși secundari. De aceea, se preferă dehidroclorurarea cu agenți alcalini, procesului pirolitic, în care au loc și izomerizări nedorite.

Tabelul 3.2.2

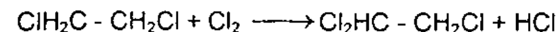
Constantele de echilibru, K_p

Reacția	Temperatura	
	0 °C	600 °C
(3.2.1)	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	300
(3.2.2)	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$	780
(3.2.3)	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	420

Fabricarea tricloretanului. Tricloretanul se obține prin clorurarea dicloretanului sau a etenei:



$$H_2C = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClH_2C - CH_2Cl$$

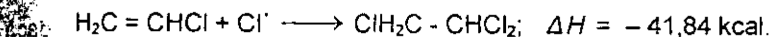


$$ClH_2C - CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow Cl_2HC - CH_2Cl + HCl$$

sau prin adiția clorului la clorura de vinil.

Clorurarea dicloretanului, inițiată fotochimic, se conduce în fază lichidă, la temperaturi de sub 50 °C, în mediu de tricloretan. Se îndepărtează continuu o parte din amestecul de reacție, care se separă în tricloretan și dicloretan; acesta se recirculă în reactor. Clorurarea etenei, pe catalizator în strat fluidizat, poate fi astfel dirijată încât să se obțină direct un produs brut cu 70% 1,1,2-tricloretan, 15% 1,2-dicloretan, 5% tetracloretan și 10% produși superiori de clorurare.

Adiția clorului la clorură de vinil se realizează la temperatură relativ joasă (20 – 50 °C), în prezența catalizatorilor de clorură ferică sau clorură de stibiu, în soluție de tricloretan, eventual și cu peroxizi; reacția poate fi inițiată și fotochimic.

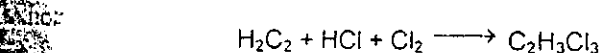


$$H_2C = CHCl + Cl^{\cdot} \longrightarrow ClH_2C - CHCl_2;\quad \Delta H = -\ 41{,}84\ kcal.$$

La un raport clor:clorură de vinil de 1:1,1, randamentul poate atinge 90%.

Adiția clorului poate avea loc și în fază de vapori la 140–150 °C, prin inițiere cu radiații ultraviolete. Clorura de vinil care se folosește nu trebuie să fie foarte pură, prezența acetilenei ridică doar consumul de clor. .

Ținând seama de faptul că se prepară clorura de vinil și din acetilenă și acid clorhidric, s-a elaborat și procesul direct:



$$H_2C_2 + HCl + Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_3$$

Fabricarea clorurii de viniliden. Condițiile de calitate pentru tricloretan depind de procedeul aplicat. Pentru dehidroclorurarea cu hidroxid de sodiu, conținutul minim în tricloretan trebuie să fie de 95%, și o cantitate cât mai mică de dicloretan pentru a evita formarea clorurii de vinil. Dehidroclorurarea cu lapte de var necesită un conținut minim în tricloretan de 75% cu maximum 16% policloruri.

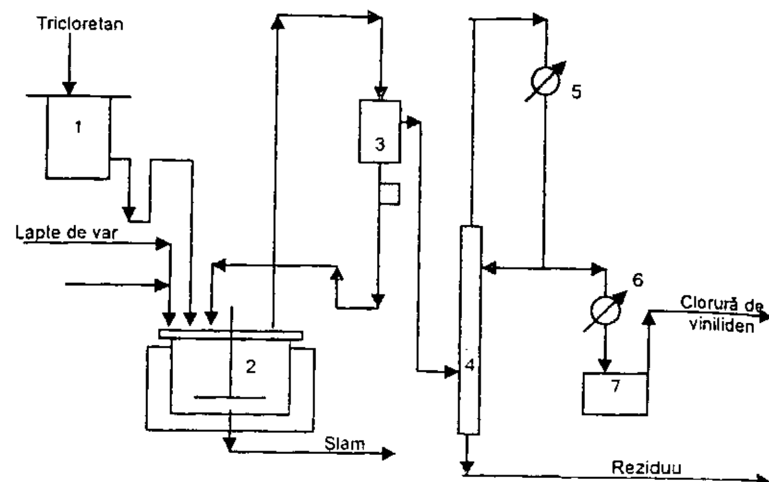


Fig. 3.2.3. Schema instalației de fabricare a clorurii de viniliden:
1 – rezervor pentru tricloretan; 2 – reactor; 3 , 6 – condensatoare; 4 – coloană de distilare; 5 –condensator de reflux; 7 – rezervor pentru clorura de viniliden.

În figura 3.2.3 este reprezentată schema unei instalații discontinue de fabricare a clorurii de viniliden.

În reactorul construit din oțel se introduce o cantitate de soluție de alcalii (hidroxid de sodiu 10% sau lapte de var 10%) încălzită la 50 °C (NaOH) sau la circa 80 °C (lapte de var). Sub agitare intensă se introduce dintr-un vas de măsură, cu debit mic, tricloretan; degajându-se clorura de viniliden.

Degajarea este însoțită de spumare intensă, mai puternică dacă soluțiile alcaline sunt carbonatate sau conținutul în dicloretan și tricloretană este prea mare. Agitarea intensă poate fi înlocuită prin recircularea amestecului din reactor. Temperatura în reactor se ridică treptat, atingând în final 90–92 °C. Produsele care părăsesc reactorul sunt condensate în trepte, fracțiunile mai greu volatile sunt reîntoarse în reactor, iar clorura de viniliden brută este distilată.

Prin distilarea în coloană cu umplutură se obține clorură de viniliden pură, condensată la 3–5 °C; reziduurile de distilare conțin 32–42% tricloretan, 47–54% dicloretan și tricloretenă, 8–10% policloruri, 5% clorura de vinil și alți derivați clor-acetilenici etc.

Instalațiile se purjează cu azot, iar distilarea se conduce, de asemenea, sub atmosferă de azot.

Excesul de hidroxid de sodiu este de 50%. Randamentul atinge 80–92%.

Procedeul continuu se realizează în mai multe variante, reprezentate în figura 3.2.4.

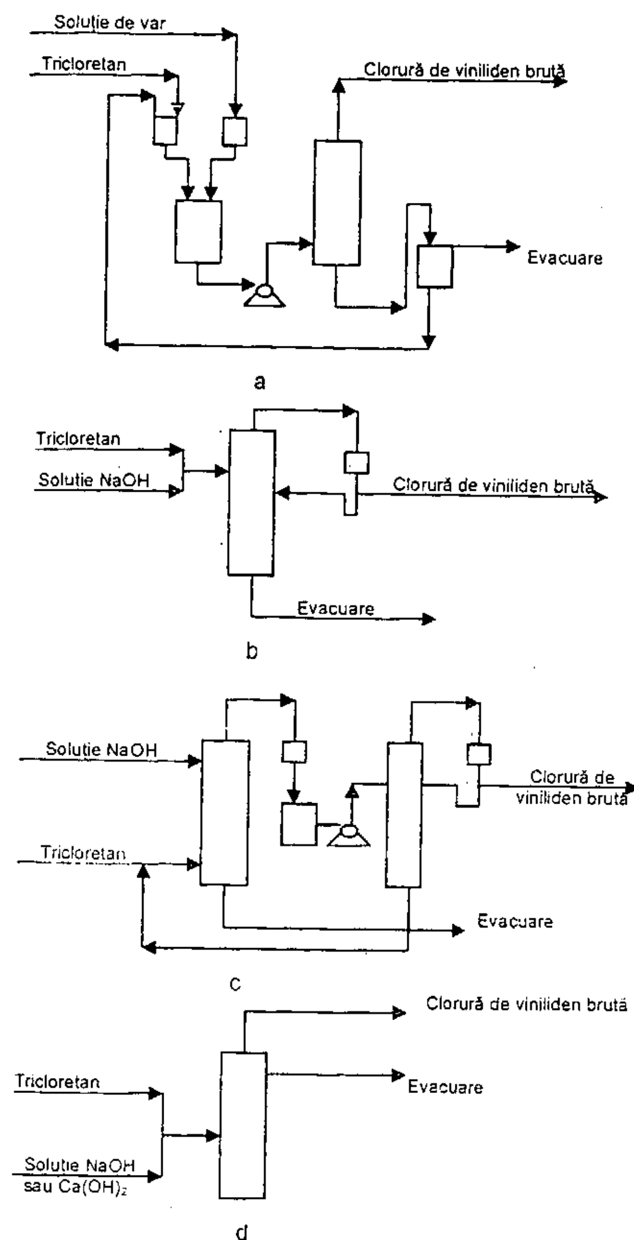


Fig. 3.2.4. Variante tehnologice pentru obținerea continuă a clorurii de viniliden.

a) Amestecul tricloretan-lapte de var realizat sub agitare intensă este pulverizat cu ajutorul unei duze într-un vas de reacție (fig. 3.2.4, a); produsele volatile se evaporă și sunt evacuate, iar tricloretanul separat de laptele de var este recirculat.

b) Amestecul tricloretan-soluție 10% NaOH luată într-un exces de 10% este injectat la 60–70 °C, pe cel de-al 8-lea taler al unei coloane formate din 12 talere (fig. 3.2.4, *b*); pe la vârf distilă azeotropul clorură de viniliden-apă, parțial reîntors (reflux 2:1), iar pe la bază se evacuează reziduurile. Timpul de staționare în coloană este de 70–80 min. Conversia atinge 98–99,5% [1].

c) Se circulă tricloretan gazos, amestecat cu abur în contracurent, cu o soluție 12% de NaOH preîncălzită la 70 °C. Temperatura este de 140–150 °C, la o presiune de 1,2–1,7 atm.

Vaporii sunt condensați, iar clorura de viniliden se separă prin distilare de tricloretanul nereacționat (fig. 3.2.4, c) [24].

d) Se introduce separat sau printr-un dispozitiv de amestecare de tip injector tricloretan și soluție alcalină (lapte de var 40 g/l) la baza unei coloane de reacție, la temperatura de 75–85 °C, culegându-se la vârf vaporii de clorura de viniliden (fig. 3.2.4, *d*). Viteza liniară a lichidului este de 0,5 – 5 m/min. Se obține un randament de 92%.

e) Se introduce tricloretan (94%) emulsionat în soluție de NaOH 12% la baza unei coloane de reacție, confecționată din oțel și prevăzută cu plăci perforate. Vaporii evacuați pe la vârful coloanei, condensați, au următoarea compoziție: clorură de viniliden 92,0%; tricloretan 1%; tetracloretan 1%; tricloretenă cu urme de 1,2-dicloretenă 5,3%.

Purificarea. Clorura de viniliden brută este impurificată cu derivați halogenați (clorură de vinil etc.) și cu produși de descompunere. La depozitare, în contact cu aerul, au loc reacții de polimerizare și oxidare, cu formare de formaldehidă, acid clorhidric, fosgen etc., chiar în prezența inhibitorilor fenolici. Oxigenul este ușor absorbit, cu formare de peroxizi explozivi.

Înainte de utilizare, clorura de viniliden trebuie supusă unei purificări înaintate, care constă din următoarele operații succesive:

- spălare cu soluții acide de $FeSO_4$ sau cu soluție 5% bisulfit, pentru eliminarea peroxizilor;
- spălare cu o soluție concentrată de NaOH (50%) pentru eliminarea compușilor carbonilici;
- spălare cu o soluție diluată (3%) de NaOH;
- purificare finală prin trecere peste gel de silice.

Se recomandă ca această purificare să se execute imediat înainte de polimerizare; în orice caz, clorura de viniliden purificată nu poate fi păstrată mai mult decât 24 h înainte de polimerizare; în caz contrar este necesară o repurificare.

Tot în scopuri de purificare se mai folosește distilarea azeotropă cu metanol, urmată de extracția metanolului cu apă. Condiții de calitate pentru clorura de viniliden sunt indicate în tabelul 3.2.3.

Tabelul 3.2.3

Condiții de calitate pentru clorura de viniden

Condiția	Valoarea
Greutatea specifică, gf/cm³	1,210 – 1,225
Temperatura inițială de fierbere, °C	min. 28
Temperatura finală de fierbere, °C	max. 35
Distilă între 28 și 30°, % gr.	max. 1,5
Distilă între 30 și 35°, % gr.	min. 94,5
Pierderile la distilare, % gr.	max. 2,5
Reziduu nevolatil, % gr.	max. 2,5

Clorura de viniliden este foarte sensibilă la acțiunea oxigenului atmosferic, cu care, mai ales la lumină, formează peroxizi care descompun monomerul și pot duce la polimerizări explozive. Este inflamabilă, degajând fum toxic la ardere.

Toate fazele de lucru cu clorură de viniliden se efectuează sub presiune de azot și se desfășoară în aparatură construită din materiale rezistente la coroziune (oțel inoxidabil, sticlă, plumb etc.). Pentru monomerul distilat, se folosește nichelul drept material de construcție al aparaturii. Se recomandă garnituri din politetrafluoretenă.

Clorura de viniliden se depozitează în atmosferă de gaz inert sau sub strat apos de alcalii. Se poate adăuga produsului nedistilat, până la 1 % etenoxid.

Drept inhibitori și stabilizatori se folosesc amine în proporție de 0,5–1%; de exemplu: $(CH_3)_3N$, $(C_4H_9)_3N$, $(C_6H_5)_2NH$, derivați de naftilamină, trietanolamină, anilină, $C_4H_9NH_2$, fenoli, hidrochinonă, compuși organici cu sulf sau compuși anorganici [1].

Aminele se pot introduce (sub formă de clorhidrați) în procesul de fabricație, însoțind clorură de viniliden până la rafinarea acidă descrisă.

Clorura de viniliden are o acțiune iritantă a mucoaselor și este slab narcotică. Pragul de sensibilitate este de 0,2 mg/l, iar doza letală în aer este de 15 mg/l. Nivelul admis în aer este identic cu cel al clorurii de vinil.

Clorura de viniliden este un lichid incolor, cu miros caracteristic. Curba presiunilor de vapori corespunde ecuației:

$$\lg p = 7{,}02178 - 1444{,}573/T.$$

Clorura de viniliden este solubilă în dizolvanți organici și puțin solubilă în apă.

Cu metanolul formează un azeotrop cu 6% vol metanol, care fierbe la 27,5 °C/760 mm Hg.

În literatura de specialitate mai sunt descrise: diagrama de solubilitate a sistemului ternar clorură de viniliden-etanol-apă, cum şi spectrele de dispersie combinată şi de absorbţie în infraroşu [6,7].

Clorura de viniliden are greutatea moleculară 96,94 g/mol, densitatea 1,213 g/cm^3 şi o temperatură de fierbere 32 °C la presiunea atmosferică.

Bibliografie

[1] I. Velea şi Gh. Ivănuş, *Monomeri de sinteză*, vol. 1, Editura Tehnică, Bucureşti, 1989.
[2] · ·, 1,1 – Dichloroethene, Wikipedia.
[3] · ·, Brevet american 2989570/1961. Chemical Abstract 56, 1962.
[4] · ·, Chem. Lett (6) 1985.
[5] D. Gordon, C. Starke, US Patent 4.048.823 din 1977.
[6] Sverdlov L. M., Optika i spectr. 9.1960.
[7] Gh. Hubcă şi alţii, *Tehnologia Sintezei Monomerilor*, Editura Semne 2003.

3.3. CLOROPRENUL

Cloroprenul aparţine grupului de hidrocarburi halogenate care se aprind uşor, fiind foarte volatil, iar în prezenţa aerului formează un amestec foarte exploziv. Din formula sa empirică C_4H_5Cl ($CH_2 = \underset{Cl}{C} - CH = CH_2$) se deduce uşor posibilitatea de obţinere prin clorurarea butadienei.

Reverendul Julius Arthur Nieuwland (1878–1936), de origine din Belgia, profesor de botanică şi chimie la Universitatea Notre Dame din Paris, cunoscut pentru cercetările sale în domeniul acetilenei, este recunoscut drept contribuitor de bază la descoperirea cloroprenului, prin cercetările efectuate în 1920 pentru obţinerea divinilacetilenei, după care Elmer Bolton, directorul de cercetări al lui Du Pont, a utilizat aceste date pentru fabricarea neoprenului.

Din cloropren se obţin cauciucuri sintetice care pot fi: polimeri (policloropren) sau copolimeri cu stirenul, clorura de vinil, acrilonitrilul sau metacrilatul de metil.

Cauciucurile cloroprenice, cunoscute sub denumirea de neopren, diupren sau mustan prezintă o rezistenţă ridicată la acţiunea agenţilor atmosferici, a uleiurilor (chiar la 150 °C), a alcaliilor, la căldură şi chiar la acţiuni mecanice. Policloroprenul este foarte puţin permeabil la gaze, iar latexurile din cloropren prezintă o foarte bună adezivitate.

Cauciucul cloroprenic, cunoscut şi sub denumirea de cauciuc clorbutadienic a fost obţinut prima dată de Arnold Collins în 1930, în echipa de cercetare a lui Wallace Hume Carothers, prin procedeul de polimerizare în emulsie a cloroprenului. În 1932 firma americană Du Pont a produs policloroprenul sub denumirea de Dupren, care apoi a fost comercializat sub denumirea de Neopren, începând cu 1938.

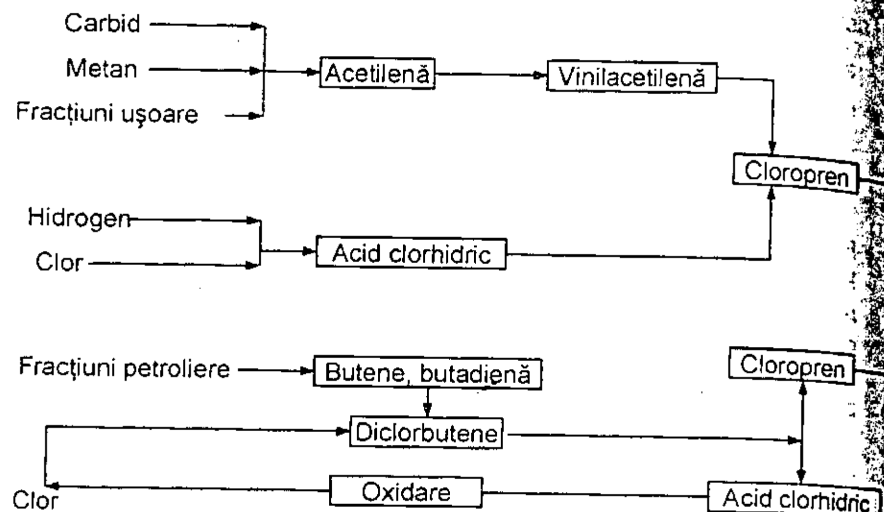
Cauciucul cloroprenic rezistă la acţiunea acidului clorhidric (până la 36% şi 100 °C), acidului fosforic (până la 85% şi 90 °C), clorului, acidului acetic (până la 96% şi 80 °C), produselor petroliere, uleiurilor (până la 150 °C) [1;3].

În lipsa informaţiilor pentru producţia de cloropren, aceasta poate fi dedusă din producţiile de neopren, care pentru Europa a crescut de la 290.000 t în 1980, la 340.000 t în 1985, 400.000 t în 1990 la cca. 650.000 t în 2008.

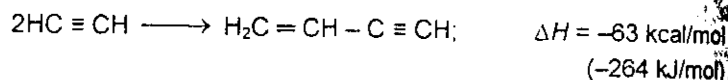
Ponderea cauciucurilor cloroprenice în consumul mondial de cauciucuri sintetice este destul de redusă fiind de cca. 4–5%.

Posibilități de obținere

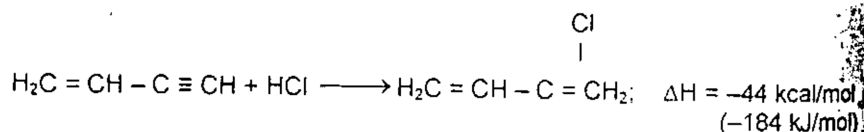
Sinteza cloroprenului poate fi realizată conform schemei următoare:



Principala metodă de obținere a cloroprenului constă în hidroclorurarea vinilacetilenei [4], în prezența unui catalizator de cupru. Același catalizator servește la obținerea vinilacetilenei prin dimerizarea acetilenei:

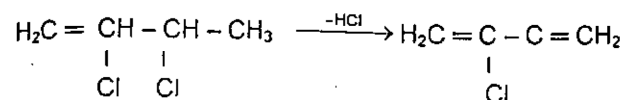


$$2HC\equiv CH \longrightarrow H_2C=CH-C\equiv CH; \qquad \Delta H = -63\ \text{kcal/mol}\ (-264\ \text{kJ/mol})$$



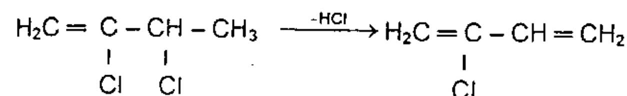
$$H_2C=CH-C\equiv CH + HCl \longrightarrow H_2C=CH-C(Cl)=CH_2; \qquad \Delta H = -44\ \text{kcal/mol}\ (-184\ \text{kJ/mol})$$

Diclorbutenele se pot dehidroclorura la cloropren. Astfel, 3,4-diclor-1-butena se poate transforma în cloropren prin încălzire cu o soluție apoasă de alcalii în prezența unei mercaptide (săruri ale tiolilor ca: propil-, butil-, hexil-, benzilmercaptan, acid tiosalicilic, acid tioglicolic etc.), sau a unei substanțe care se convertește în mercaptidă în condițiile de reacție (tioli, tiouree). Reacția cu soluție de alcalii se mai poate efectua în prezența unui picrat, drept inhibitor de polimerizare. Se poate folosi ca agent de dehidroclorurare și hidroxidul de potasiu sub formă de pulbere.



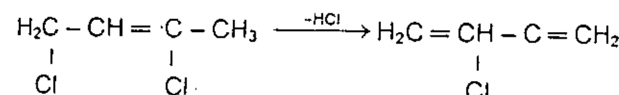
$$H_2C=CH(Cl)-CH(Cl)-CH_3 \xrightarrow{-HCl} H_2C=C(Cl)-C=CH_2$$

2,3-Diclor-1-butena, încălzită la 200 °C în prezența clorurii de zinc drept catalizator și a nitrobenzenului ca dizolvant, formează cloropren cu o conversie de 81% și un randament de 62%. Reacția se mai poate realiza prin descompunere termică la 530 °C.



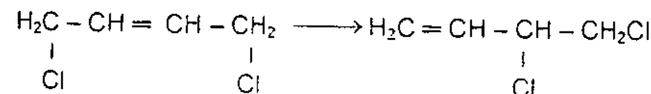
$$H_2C=C(Cl)-CH(Cl)-CH_3 \xrightarrow{-HCl} H_2C=C(Cl)-CH=CH_2$$

Pentru transformarea în cloropren a 1,3-diclor-2-butenei, care apare și ca produs secundar de la fabricarea cloroprenului din vinilacetilenă, s-au folosit diferiți catalizatori: clorură cuproasă în soluție de tricresilfosfat, la 200 °C, care a dat un randament de 65,8% și o conversie de 53,4%, clorură cuproasă și clorură de bariu pe piatră ponce, care au dat o conversie de 95% gel de silice la 245–275 °C, alcaliile la 180–190 °C etc:



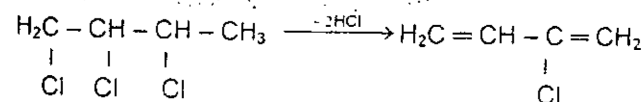
$$H_2C(Cl)-CH=C(Cl)-CH_3 \xrightarrow{-HCl} H_2C=CH-C(Cl)=CH_2$$

Pentru a obține cloropren din 1,4-diclor-2-butenă, produs de clorurare al butenelor, este necesară o izomerizare prealabilă pe Cu_2Cl_2:



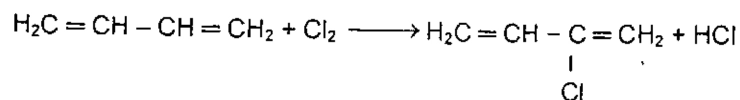
$$H_2C(Cl)-CH=CH-CH_2(Cl) \longrightarrow H_2C=CH-CH(Cl)-CH_2Cl$$

Cloroprenul se mai poate obține prin piroliza 1, 2, 3 - (sau 2, 2, 3-) - triclorbutanului la 450–650 °C, fără catalizator, în prezență de diluanți, cu un randament de 40–65%.

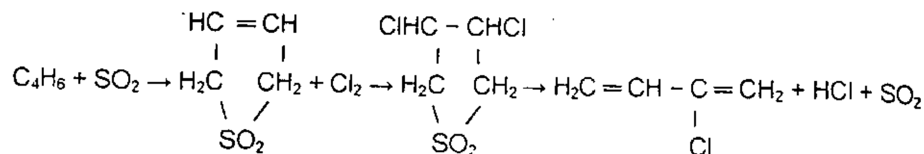


$$H_2C(Cl)-CH(Cl)-CH(Cl)-CH_3 \xrightarrow{-2HCl} H_2C=CH-C(Cl)=CH_2$$

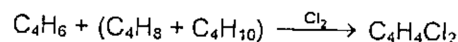
Butadiena poate servi ca materie primă pentru prepararea cloroprenului. Prin tratarea butadienei cu clor, în fază de vapori, la 460–520 °C, se obține cloropren:

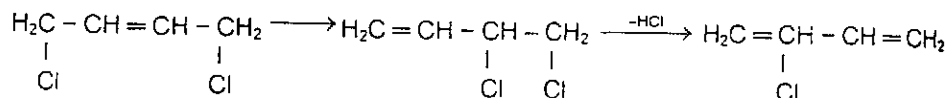


Sulfona butadienei reacţionează cu clor dând sulfona 2,3-diclorbutadienei, care prin încălzire cu trietanolamină la 200–220 °C şi la 20 mm Hg, formează, cu 18% randament, cloropren:

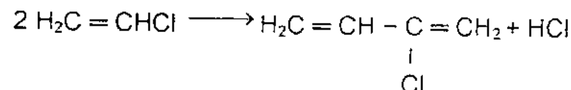


Prin clorurarea butadienei singure [34] sau în amestec cu butene şi butan [1] se obţine un amestec de 3,4-diclorbutenă şi 1,4-diclor-2-butenă; aceasta din urmă se izomerizează la 3,4-diclor-1-butenă, care se transformă în cloropren prin dehidroclorurare:





Prin piroliza clorurii de vinil în reactor tubular confecţionat din oţel inoxidabil la 450–650 °C şi la timp de contact de 3,3 s, s-a obţinut cloropren cu un randament de 78%, dar cu o conversie de numai 0,8%. Prin mărirea timpului de contact se măreşte şi conversia, dar totodată scade randamentul. Reacţia poate prezenta interes din punct de vedere teoretic:



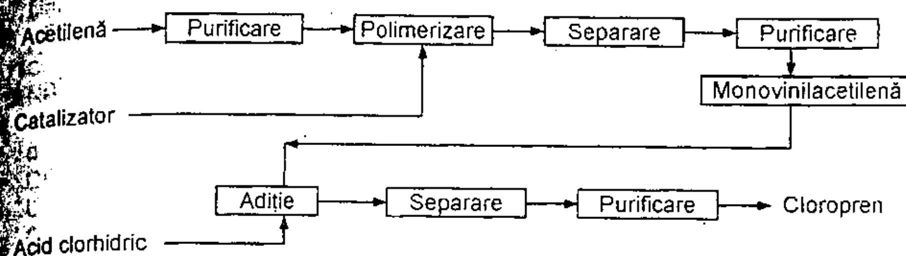
Un interes strict teoretic prezintă metodele de obţinere a cloroprenului, cum ar fi încălzirea unor amine clorurate ca $(CH_3)_2N(CH_2)_2CCl = CH_2$, cu soluţie de hidroxid de sodiu, cu randament de 90% [1], sau încălzirea cu alcalii a unor combinaţii cuaternare de amoniu, ca: $(CH_3)_3NCH_2CH{=}CClCH_3^+J^-$ sau $(CH_2{=}CHCH_3)_2$ $\{[CH_3{=}C(CH_3)CH_2]_3$ $(CH_3Cl{=}CHCH_2)NH\}^+Br^-$.

Între cele două procedee aplicate astăzi industrial există un raport asemănător sintezelor clorurii de vinil bazate pe acetilenă şi pe etenă. Procedeul bazat pe acetilenă, mai scumpă, foloseşte acid clorhidric (de sinteză sau ca subprodus provenit în urma unor clorurări organice); procedeele bazate pe hidrocarburi C_4, mai ieftine şi mai accesibile, consumă clor, dar produce acid clorhidric care trebuie consumat sau

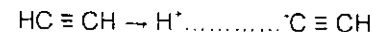
reoxidat. În plus, chimismul şi implicit separările sunt mai complicate. Cum însă nu există o cerere de cloropren care să crească în ritmul şi la volumul clorurii de vinil, nu pare probabilă apariţia unor fabricaţii combinate, ci mai curând integrate cu alte fabricaţii, alegerea depinzând de condiţiile locale.

Tehnologie

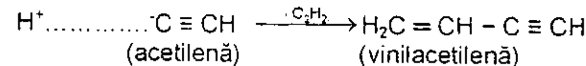
Procedeul bazat pe acetilenă. La baza acestui procedeu stau lucrările lui Nieuwland. Schema sintezei cloroprenului din acetilenă este următoarea:

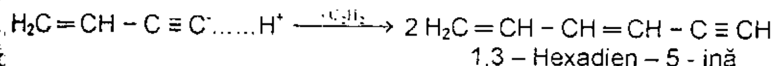


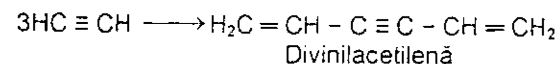
La trecerea acetilenei printr-o soluţie concentrată de clorură cuproasă cu adaos de clorură de amoniu are loc o absorbţie rapidă cu formare de combinaţii complexe, care prin încălzire pun în libertate polimeri acetilenici. În prezenţa catalizatorului se ionizează hidrogenul acetilenic:



Moleculele ionizate, active, de acetilenă reacţionează cu alte molecule normale, cu formare de dimeri, trimeri etc.:





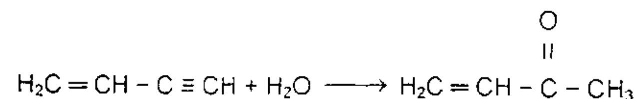


În condiţiile de lucru apar şi alţi produşi, ca urmare a unor reacţii secundare:

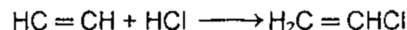
- acetaldehidă, prin hidratarea acetilenei:



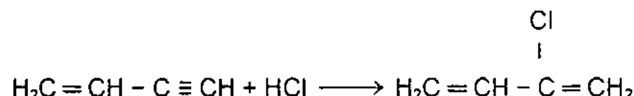
- metilvinilcetona, prin hidratarea vinilacetilenei:



- clorură de vinil, prin adiţia acidului clorhidric la acetilenă:


$$HC \equiv CH + HCl \longrightarrow H_2C = CHCl$$

- cloropren, prin adiţia acidului clorhidric la vinilacetilenă:

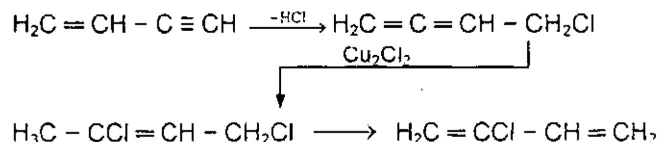

$$H_2C = CH - C \equiv CH + HCl \longrightarrow H_2C = CH - C(Cl) = CH_2$$

- combinaţii solide, analoage cuprenului, formate prin ciclizarea polimerilor şi care impurifică catalizatorul lichid etc.

Rezultatul polimerizării acetilenei depinde de mai mulţi parametri ale căror valori se aleg astfel încât randamentul în produs util, monovinilacetilenă, să fie maxim.

Faza ulterioară este adiţia acidului clorhidric la vinilacetilenă, în prezenţă de clorură cuproasă, la 0–60 °C, cu randament cantitativ.

Prin adiţia acidului clorhidric la vinilacetilenă se formează întâi 4-clorbutadienă -1,2, care se transformă în cloropren, sau adiţionează încă o moleculă de acid clorhidric, formând 1,3-diclorbutena-2:


$$H_2C = CH - C \equiv CH \xrightarrow{-HCl} H_2C = C = CH - CH_2Cl$$
$$H_3C - CCl = CH - CH_2Cl \longrightarrow H_2C = CCl - CH = CH_2 \quad (Cu_2Cl_2)$$

Purificarea acetilenei. O atenţie deosebita trebuie acordată îndepărtării urmelor de oxigen din acetilenă. Divinilacetilena, care apare ca produs secundar în procesul de fabricare a vinilacetilenei, formează cu uşurinţă peroxizi, care pot exploda. Din această cauză trebuie riguros respectat regimul de temperatură, pentru a evita supraîncălzirea care favorizează formarea peroxizilor şi măresc pericolul de explozie.

Purificarea acetilenei se realizează prin spălare cu soluţie de bicromat de potasiu şi acid sulfuric, pentru îndepărtarea H_3S, PH_3 şi a compuşilor cu arsen, urmată de contactarea cu o soluţie 10% de ditionat de sodiu, pentru îndepărtarea oxigenului.

În tehnologiile moderne de obţinere a acetilenei prin cracarea termică sau oxidativă a hidrocarburilor inferioare, se recurge la sisteme de purificare înaintată, folosind în special procedee fizice (v. clorura de vinil). Acetilena astfel rezultată este corespunzătoare fabricării cloroprenului şi are compoziţia următoare: C_2H_2 min. 98%, conţinut în diene 100 ppm, conţinut în acetilene superioare 10 ppm, iar compuşii cu P, As, S lipsă, restul inerte.

Catalizatorii. Catalizatorul de polimerizare a acetilenei constituie factorul cel mai important al procesului. El se prepară prin încălzirea soluţiei de sulfat de cupru şi clorură de sodiu, în prezenţă de cupru metalic; soluţia redusă se filtrează sub presiune pentru eliminarea $Fe(OH)_3$ şi se răceşte, cristalizând Cu_2O_2. Acesta se dizolvă în soluţie de clorură de amoniu acidulată cu acid clorhidric. Se depozitează în atmosferă de azot. Soluţiile epuizate se reactivează prin încălzire în prezenţa acidului clorhidric până la trecerea în soluţie a cuprului, filtrare şi readucere la compoziţia iniţială.

Pentru reacţie, componenta cea mai importantă, catalitic activă, este Cu_2Cl_2; celelalte au rolul de a îmbunătăţi activitatea sau alte proprietăţi ale catalizatorului. Activitatea catalizatorului de cupru creşte cu concentraţia lui; fiind puţin solubil în apă (1,52% la 25 °C), se măreşte solubilitatea Cu_2Cl_2 prin adaos de clorură de amoniu, cloruri de metale alcaline, acizi organici şi anorganici, clorhidraţi de amine, guanidină, piridină, chinolină etc. Nieuwland a descris catalizatorul următor: 1 000g Cu_2Cl_2, 390g NH_4Cl, 100g Cu (pulbere) şi 30g HCl concentrat, în 425 cm^3 apă, se încălzesc în absenţa aerului până la dizolvare totală. Catalizatorul folosit conţine 62,5 p. Cu_2Cl_2, 36 p. NH_4Cl, 0,7 p. HCl concentrat, 1-2 p. Cu (pulbere) şi 66 p. apă. Un mic adaos de cupru metalic sau de substanţe antioxidante (hidrochinonă, pirogalol, rezorcină, cresol etc.) protejează catalizatorul împotriva oxidării cu aer. Aciditatea catalizatorului trebuie menţinută prin adaos de acid clorhidric pentru a-i păstra activitatea [1].

O aciditate prea mare micşorează activitatea catalizatorului prin precipitarea sărurilor din soluţie şi măreşte cantitatea de acetaldehidă formată. La $pH = 2$, viteza de formare a clorurii de vinil devine mai mare decât viteza de formare a vinilacetilenei. S-a propus utilizarea eten-clorhidrinei ca dizolvant în locul apei, pentru a împiedica formarea acetaldehidei; un astfel de catalizator reduce totodată şi formarea divinilacetilenei (de exemplu 500 p. Cu_2Cl_2, 200 p. NH_4Cl, 1000 p. etenclorhidrină), dar procesul devine neeconomic şi ca atare nu se aplică industrial.

Ca dizolvanţi se mai recomandă glicerina, glicolul, acizii organici. Foarte utile la obţinerea cloroprenului par a fi substanţele dispersante.

Numeroase reţete de catalizator întâlnite în literatura de specialitate constituie doar variante în jurul reţetelor iniţiale date de Nieuwland. Astfel, se descrie un catalizator în două faze, prima fiind o soluţie de Cu_2Cl_2, solubilizată cu clorhidratul unei amine primare sau secundare cu peste şase atomi de carbon, în amida anhidră a unui acid carboxilic cu peste şase atomi carbon, iar a doua, unul sau mai mulţi monoalchili (hexileteri) ai monoetenglicolului; se indică obţinerea unui randament de 85%, la o conversie de 25%.

Pentru adiţia acidului clorhidric la vinilacetilenă, catalizatorul cel mai activ este complexul $Cu_2Cl_2 - NH_4Cl$, preparat în mod asemănător ca la polimerizarea acetilenei. Acest fapt a dus la cercetarea posibilităţii de realizare a sintezei cloroprenului direct din acetilenă, cu acid clorhidric. Clorura de amoniu poate fi înlocuită total sau parţial cu clorură de staniu sau cloruri de alte metale, sau poate lipsi. Catalizatorul se poate prepara prin dizolvarea Cu_2Cl_2 în amestec de uree, acetonă şi acetonitril. Activitatea catalizatorului de cupru este mărită de sărurile de argint şi de mercur.

Un catalizator format din 23 p. Cu_2Cl_2 şi 17 p. HCl în 60 p. apă, conţinând 0,5% vol. poliester din etenglicol şi anhidridă ftalică în petrol lampant (10% în vol. faţă de catalizator) produce cloropren la 46 °C, la un raport molar vinilacetilenă-acid clorhidric 1:5 (debit volumetric total 2,25 l/l catalizator min) cu un randament de 96 – 98%.

Condiţii de reacţie. Randamentele cele mai bune în vinilacetilenă se obţin la 65 – 70 °C. La temperaturi de peste 80 °C se formează cantităţi mai mari de divinilacetilenă, iar la temperaturi sub 50 °C încep să precipite sărurile din soluţie.

Debitul optim de alimentare cu acetilenă este de 150–250 l/l catalizator h. În aceste condiţii se obţin, la 70 °C, o conversie de 10–12% şi un randament de 72,2% de vinilacetilenă şi 18–22% de divinilacetilenă. O creştere a debitului de acetilenă peste valoarea indicată are ca urmare o mărire a randamentului şi o scădere a conversiei. Astfel, la un debit de 400–450 l/l h, la 60–70 °C, se obţine o conversie de 6,3–6,5% şi un randament până la 80% vinilacetilenă şi 10% divinilacetilenă.

Alte condiţii fiind egale, înălţimea stratului de catalizator influenţează de asemenea mersul reacţiei. Într-un reactor vertical, conversia şi randamentul cresc cu creşterea presiunii hidrostatice a coloanei de lichid, prin îmbunătăţirea transferului de masă între cele două faze.

Contactul între acetilenă şi soluţia catalitică trebuie să fie cât mai mare, pentru a micşora cantitatea de divinilacetilenă formată.

Din punctul de vedere al procesului, tipul de reactor are o importanţă principa-lă la polimerizarea acetilenei. Se pot utiliza următoarele tipuri de reactoare:

- cu umplutură udată, în care catalizatorul se introduce continuu pe la partea superioară; catalizatorul circulă de sus în jos, în contracurent cu acetilena;
- cu barbotare de acetilenă în soluţia lichidă de catalizator (v. şi acrilonitrilul);
- cu barbotare şi agitare (turboabsorbitor), de tipul celor folosite la extracţia amoniacului sau a benzenului din gazele de conversie. Agitatorul, printr-o rotaţie rapidă, creează o ceaţă fină de catalizator pulverizat, datorită căreia suprafaţa de contact a fazelor atinge valori mari.

Dintre aceste tipuri de reactoare, primul prezintă dezavantajul folosirii de umpluturi care cimentează cu răşinile de polimerizare, cum şi dificultăţi la pomparea continuă a catalizatorului acid, uşor cristalizabil. Dintre reactoarele cu barbotare sunt corespunzătoare numai cele cu diametre mici, iar reactorul cu turboabsorbitor deşi dă rezultate bune, deoarece pulverizarea gazului lichid nu depinde de viteza liniară a gazului în reactor, ci numai de agitare, prezintă inconveniente din punctul de vedere al coroziunii şi al etanşării axului.

Schema obţinerii monovinilacetilenei este reprezentată în figura 3.3.1.

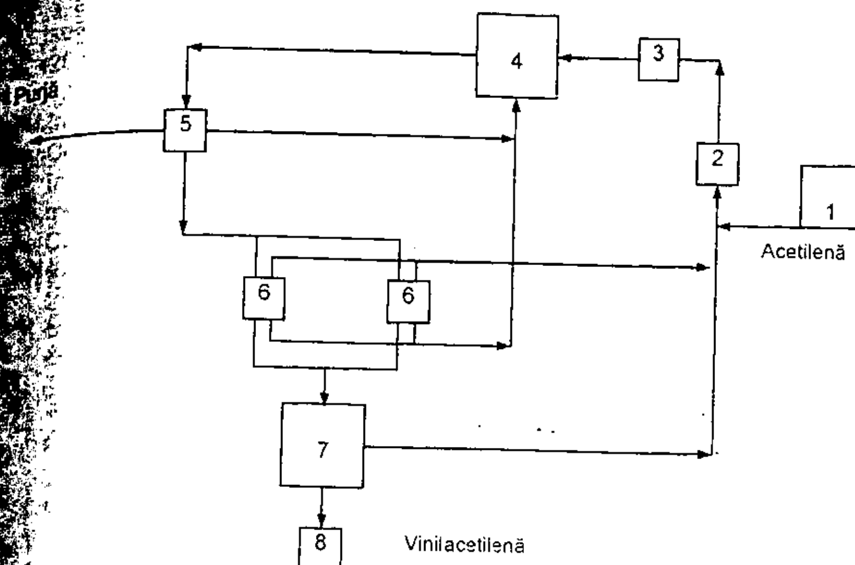


Fig. 3.3.1. Schema obţinerii monovinilacetilenei:
1 – rezervor de acetilenă; 2 – pompe; 3 – preîncălzitor; 4 – reactor; 5 – condensator separator; 6 – condensatoare la temperaturi joase, 7 – secţia de rectificare; 8 – rezervor pentru vinilacetilenă.

Acetilena purificată este trimisă la reactor. Efluentul, după condensare, se separă continuu într-un strat apos care se recirculă la reactor, un strat uleios de divinilacetilenă care se evacuează continuu şi o fază gazoasă; după uscare (eventual cu carbid) şi comprimare, gazul este condensat la temperatură joasă (puţin peste temperatura de fierbere a acetilenei, –84 °C). Acetilena necondensată se recirculă la comprimare, iar faza lichidă colectată trece în secţia de distilare, din care acetilena se recirculă, iar vinilacetilena brută se colectează pentru purificare. Condensatoarele funcţionează alternativ, pentru a se putea evacua gheaţa depusă.

După vaporizare, vinilacetilena trece prin sistemul de purificare şi, împreună cu acidul clorhidric, intră în reactor. Gazele de reacţie trec printr-un sistem de răcire-condensare. Stratul apos se recirculă, iar stratul organic se fracţionează în vinilacetilenă – care după purificare se recirculă –, cloropren brut şi reziduu, din care se poate separa diclorbutena.

Cloroprenul brut trece la sistemul de purificare. Instalaţia de obţinere a vinilacetilenei (fig. 3.3.2) se compune dintr-o coloană de reacţie din oţel emailat, umplută cu inele de ceramică, prevăzută cu racorduri de alimentare cu acetilenă, cu soluţie de acid clorhidric şi racorduri de evacuare şi având la partea superioară o zonă de spumare [5].

Acetilena purificată şi eliberată de oxigen se comprimă la 0,4 atm şi se introduce prin intermediul unui vas tampon plin cu inele, cu un debit de 200 Nm^3/h, în reactorul încărcat cu 900 l soluţie catalitică. Catalizatorul se introduce în reactor cu temperatura de 60 °C, care se menţine şi după întreruperea reacţiei, pentru a nu se produce depunerea sărurilor. Conductele de circulaţie a catalizatorului sunt încălzite. Înainte de începerea reacţiei, reactorul se încălzeşte la 65–70 °C cu abur direct şi se menţine temperatura în timpul reacţiei prin introducere de abur în manta. Căldura de reacţie este îndepărtată cu excesul de acetilenă, prin evacuarea apei din soluţia de catalizator, prin răcirea mantalei reactorului. Producţia specifică este de 50 g monovinilacetilenă/l catalizator h, iar conversia acetilenei este de 10–12%. Apa şi acidul clorhidric antrenate din catalizator se completează continuu dintr-un rezervor de acid clorhidric diluat. Catalizatorul se află în continuă circulaţie, în contracurent cu acetilena.

După o lună, conversia scade sub 10% şi catalizatorul se regenerează. Fracţiunile volatile se îndepărtează cu vapori de apă, polimerii insolubili se filtrează, iar catalizatorul se concentrează prin adaos de cupru (pulbere) şi evaporare.

Amestecul gazos care iese din reactor trece la o condensare fracţionată într-un sistem de răcitoare, în care se separă întâi apa şi acetaldehida, apoi vinilacetilena brută de acetilenă nereacţionată; pentru a evita congelarea apei în răcitoarele cu solă de –50 °C, se adaugă continuu sau periodic o cantitate mică de metanol.

Sistemul de condensare este întâi răcit cu apă şi apoi cu solă la +6 °C Apa şi acetaldehida dizolvate se evacuează din separatoarele de faze prin intermediul unor sifoane. După îndepărtarea excesului de apă prin congelare cu solă, se condensează vinilacetilena, în prealabil amestecată cu metanol la –30 °C. Produsul de reacţie se degazează de acetilenă şi se distila evacuându-se ca produs de bază divinilacetilena brută.

Acetilena nereacţionată, separată la condensarea vinilacetilenei, conţine 0,5 – 0,8% vinilacetilenă, acetaldehidă şi gaze inerte. O parte se purjează, iar restul, după adaos de acetilena proaspătă, se recirculă. Prezenţa acetaldehidei în gazul recirculat micşorează viaţa catalizatorului.

Vinilacetilena brută conţine 70–73% vinilacetilenă, 18–22% devinilacetilenă şi polimeri superiori, 1,5–2,2% acetilenă, 2,4–3% acetaldehidă, 0,2% clorură de vinil şi restul metanol. Acetilena se îndepărtează continuu prin fierbere într-o coloană de oţel de dimensiuni mici. Vinilacetilena se separă prin distilare de produşii mai greu volatili – metanol, divinilacetilenă şi polimeri – şi este impurificată cu acetaldehidă şi urme de clorură de vinil. Acetaldehidă se îndepărtează din vinilacetilenă prin spălare într-o coloană căptuşită cu cauciuc, cu o soluţie de 20% sulfit şi bisulfit de sodiu, urmată de neutralizare cu o soluţie 20% de NaOH. Gazul pur se depozitează în rezervoare cu închidere hidraulică.

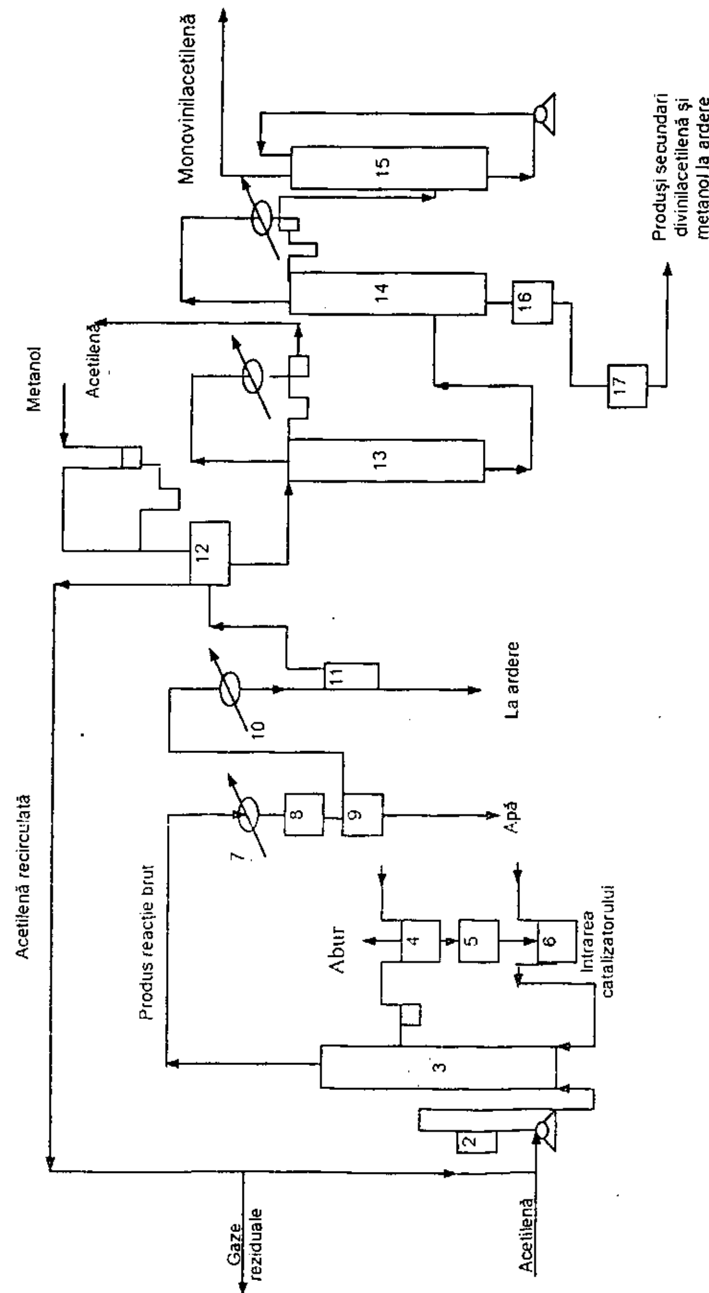


Fig. 3.3.2. Schema instalaţiei pentru obţinerea monovinilacetilenei; 1 – compresor de acetilenă; 2 – vas tampon; 3 – reactor; 4 – vas de desorbţie a gazelor din catalizator; 5 – filtru; 6 – rezervor de catalizator; 7,8,10,12 – răcitoare; 9,11 – separatoare de apă; 13 – coloană de desorbţie a acetilenei; 14 – coloană de rectificare a monovinilacetilenei; 15 – coloană de spălare cu soluţie sulfit-bisulfit; 16 – produs de fund; 17 – rezervor de colectare.

După unele brevete, separarea gazului de reacţie de la polimerizarea acetilenei se poate realiza şi prin alte procedee: condensare cu rectificare ulterioară, absorbţie cu distilare ulterioară din absorbant, adsorbţie etc.

Cum divinilacetilena conţinută în monovinilacetilenă este foarte sensibilă la încălzire, putând exploda, se recomandă, pentru distilare, evaporatoare cu talere, cu diferenţe foarte mici între temperatura peretelui cald şi temperatura de fierbere a lichidului (v. fig. 3.3.3).

O altă variantă pentru separarea acetilenei de vinilacetilenă constă în trecerea unei soluţii diluate de acetilenă în contracurent cu amestecul de gaze de reacţie. Acetilena se separă sub formă de gaz, iar monovinilacetilena trece în soluţie. Divinilacetilena prezentă în soluţie se extrage cu alt dizolvant organic, nemiscibil cu dimetilformamida şi se polimerizează, putând fi folosită la obţinerea de uleiuri [6].

Instalaţia pentru sinteza monovinilacetilenei prezintă un pericol accentuat de explozie. Ea se prevede cu sisteme de inundare cu azot şi se izolează de restul instalaţiei de cloropren prin ziduri de beton.

Instalaţia industrială pentru fabricarea cloroprenului este asemănătoare cu cea pentru fabricarea vinilacetilenei. Din cauza acţiunii puternic corosive a acidului clorhidric şi a produselor de reacţie, instalaţia .rebuie confecţionată din materiale speciale, rezistente la coroziune; în .cest scop se întrebuinţează materiale refractare antiacide, oţel tip .astelloy, email.

Într-un reactor umplut cu soluţie catalitică care conţine 30% Cu şi 4–.% HCl, la temperatura de reacţie, se alimentează cu vinilacetilenă, gaz din .are s-au îndepărtat urmele de oxigen provenite de la depozitare, 160–270 l h şi acid clorhidric (gaz) 15–16 l/l h, sau soluţie în cantitate corespunzătoare.

Temperatura de reacţie se menţine între 30 şi 60 °C, prin răcire şi recirculare a gazelor. Acidul clorhidric se introduce astfel încât soluţia catalitică să-şi păstreze compoziţia constantă, reglarea şi automatizarea efectuându-se pe baza presiunii sistemului.

Productivitatea reactorului este de 80–100 g cloropren/l catalizator • h.

Conversia la cloropren este de 8–9%, iar randamentul de 70–85%.

Viaţa catalizatorului într-un reactor tip coloană este de 5–6 luni; se regenerează ca şi catalizatorul folosit pentru fabricarea vinilacetilenei. Cuprul metalic poate fi îndepărtat din catalizator şi prin deplasare cu zinc metalic.

Gazele de reacţie care sunt neutralizate prin spălare cu hidroxid de sodiu, trec printr-un schimbător de căldură tubular, apoi printr-un condensator cu solă în care se separă apa, cloroprenul şi monovinilacetilena nereacţionată. Gazele sunt evacuate. Apa se separă şi se reintroduce în reacţie. Condensatul organic este fracţionat, separându-se într-o primă coloană produsele grele; monovinilacetilena nereacţionată şi cloroprenul care trec ca produs de vârf se redistilă după condensare, iar monovinilacetilena se recirculă.

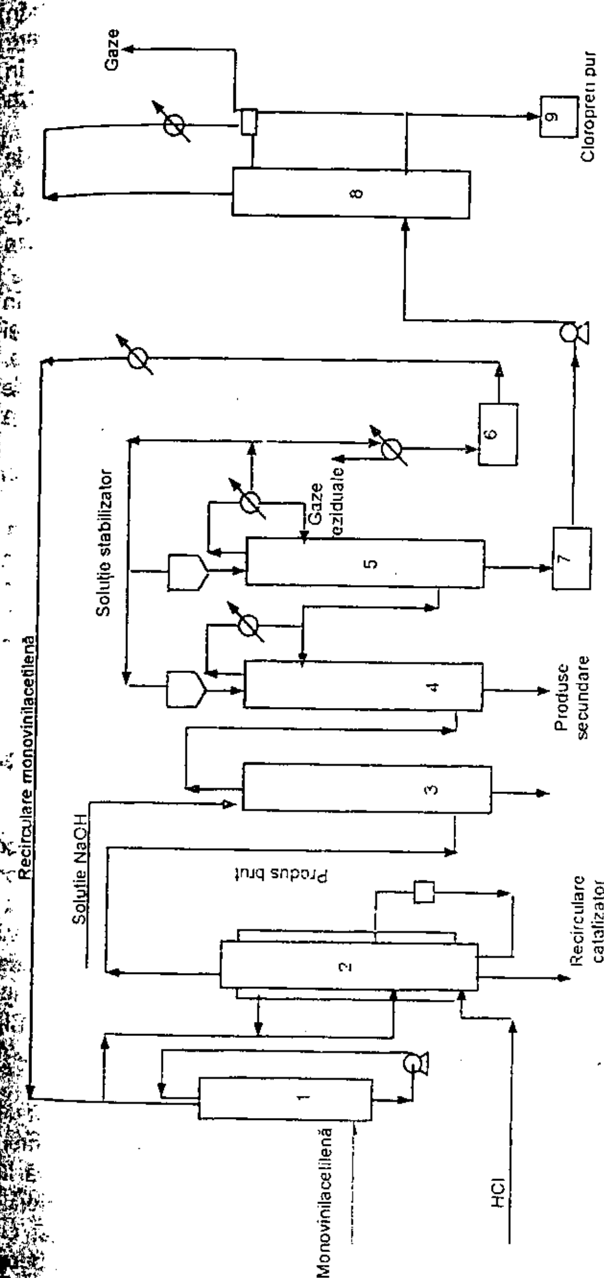


Fig. 3.3.3. Schema instalaţiei pentru obţinerea cloroprenului:
1 – coloană pentru spălarea monovinilacetilenei; 2 – reactor; 3 – coloană de neutralizare; 4 – coloană de separare a produselor grele; 5 – coloană de separare a monovinilacetilenei; 6 – rezervor de monovinilacetilenă recuperată; 7 – rezervor de produse grele; 8 – coloană de rectificare a cloroprenului; 9 – rezervor de cloropren.

Cloroprenul brut se separă de apă, care se introduce în reactor, în cazul în care se lucrează cu acid clorhidric gazos. Se obţine un produs care conţine circa 93% cloropren şi 5% 1,3-diclorbutena-2. După uscare în turnuri cu clorură de calciu, se separă vinilacetilena dizolvată prin antrenare cu azot sau prin distilare la 360 mm Hg.

Purificarea cloroprenului se realizează, de obicei, printr-o serie de distilări în vid [7].

Din cauza tendinţei de polimerizare a cloroprenului, favorizată de umiditate, produsul tehnic trebuie uscat cu deosebită atenţie, în diferite faze de separare şi purificare.

Amestecul gazos de reacţie este spălat cu apă, uscat şi distilat în absenţa oxigenului şi în prezenţa unor inhibitori de polimerizare. Cea mai mare parte a monovinilacetilenei se separă într-o primă treaptă de distilare. Din reziduu, cloroprenul saturat cu monovinilacetilenă este separat de impurităţi într-o a doua treaptă, în care este antrenat cu un curent de monovinilacetilenă gazoasă.

În a treia treaptă, monovinilacetilena este îndepărtată din cloropren cu ajutorul unui curent de gaze inerte lipsite de oxigen.

Reziduul de la distilare constă din polimeri de cloropren şi diclorbutenă, care se poate separa printr-o nouă distilare. Acesta se poate dehidroclorura sau condensa cu polisulfuri, din care rezultă ulterior polimeri, folosiţi ca materiale peliculogene.

Purificarea prin absorbţie pe Al_2O_3 sau pe argile activate poate elimina monovinilacetilena şi metilvinilacetona, ridicând puritatea la 95%, fără a elimina însă în special divinilacetilena şi 1-clor-1,3-butadiena. Puritatea practic de 100% se poate atinge numai în condiţii de distilare severe, pe coloana cu minimum 60 talere teoretice la reflux mare (1:50), şi în consecinţă cu productivitate mică.

Dimerizarea acetilenei la vinilacetilenă se poate realiza şi în formă de vapori, trecând acetilena la temperaturi de cca. 80 °C, peste un catalizator care conţine o sare cuproasă şi o sare alcalină, sau de amoniu a acizilor clorhidric, sulfuric sau fosforic, pe un suport de cărbune, piatră ponce etc. La 100–180 °C, pe un catalizator cu o compoziţie asemănătoare, căruia i se adaugă substanţe organice cu azot, alcooli alifatici sau acizi organici, se indică obţinerea unor randamente de 93–95%.

Pentru acelaşi domeniu de temperatură se propun catalizatori Cu_2Cl_2 (100 g) - NH_4Cl (54 g) pe suport (200 g) cu o viaţă de 19–20 h sau clorură cuproasă – clorură de magneziu – uree.

La folosirea unui catalizator de clorură cuproasă (5 kg) – clorhidrat de metilamină (5 kg) se obţine un produs de 80% vinilacetilenă şi 15% polimeri superiori. Se indică posibilitatea de a se lucra şi la temperaturi până la 300 °C sau chiar la 300–800 °C peste aur, argint, molibden depuse pe suport.

Peste un catalizator obţinut din piatră ponce impregnată întâi cu $Al_2(SO_4)_2$ şi apoi cu soluţie de Cu_2Cl_2 şi NH_4Cl, la 80–100 °C şi cu un debit de 41,2 l C_2H_2/l catalizator • h, se formează vinilacetilenă cu o conversie de circa 10%.

Un alt procedeu îl constituie adiţia acidului clorhidric la monovinilacetilena în fază de vapori, peste cărbune activ, cu halogenuri metalice.

Variantele continue de obţinere a cloroprenului nu pot folosi amestecul brut vinilacetilenă-acetilenă, din cauza reacţiei acetilenei cu acidul clorhidric. La diluare cu azot în raportul 1:4, din vinilacetilenă se obţine în sistem continuu cloropren cu randament de 43,4%, lucrând sub temperatura de fierbere a cloroprenului. Se folosesc reactoare tip coloană sau cu agitare.

Se realizează, de asemenea, un procedeu continuu prin circularea soluţiei catalitice printr-o zonă de reacţie la 40–60 °C, în contracurent cu vapori de vinilacetilenă. Soluţia catalitică, din care s-au îndepărtat răşinile, este amestecată cu acid clorhidric şi trecută peste cupru metalic, înainte de a fi recirculată.

Se indică, de asemenea, cuplarea sintezei de vinilacetilenă cu hidroclorurarea într-o singură fază şi procedee directe care pornesc de la acetilena, trecută la 60°C prin catalizator (soluţie 200 g Cu_2Cl_2, 100g NH_4Cl, 250 g HCl 14%, cupru 50 g). Amestecul gazos este răcit la -20 °C, separându-se cloropren, divinil- şi monovinilacetilenă, iar gazele (monovinilacetilena şi acetilena) se recirculă.

Procedeul bazat pe clorurarea butadienei. Sinteza cloroprenului pornind de la reacţia butadienei cu clorul poate avea loc după două mecanisme de reacţie:

a) Adiţia clorului la butadienă cu formarea în prima fază a diclorbutenelor (1,4-diclorbutenă-2 şi 3,4-diclorbutenă-1), urmată de izomerizarea 1,4-diclorbutenei-2 la 3,4-diclorbutenă-1 şi apoi hidroclorurarea 3,4-diclorbutenei-1 la cloropren.

b) Substituţia clorului la butadienă poate conduce direct la formarea cloroprenului.

Calculul constantelor de echilibru K_p pentru cele trei reacţii conduc la valoarea cea mai ridicată (21,5) pentru reacţia de formare a 1,4-diclorbutenei-2 şi o valoare mai mică pentru reacţia de formare a 3,4-diclorbutenei-1 (15,0), ceea ce indică ireversibilitatea acestor reacţii. În amestecul de diclor butene rezultat prin reacţii de adiţie a clorului la duble legături conjugate este mai probabilă formarea 1,4-diclorbutenei-2 faţă de formarea 3,4-diclorbutenei-1.

De altfel şi datele de literatură privind compoziţia amestecului de reacţie confirmă această ipoteză deoarece conţinutul în 1,4-diclorbutenă-2 este de 49–50% şi în 3,4-diclorbutenă-1 de numai 35%.

Sinteza cloroprenului din butadienă şi clor a fost studiată în laborator începând din 1950, dar prima instalaţie industrială a fost realizată de-abia în 1966, la Champanier, lângă Grenoble, în Franţa, de către firma Distugil, la o capacitate de 20 000 t/an [8].

Creşterea producţiei de butadienă, ca subprodus al instalaţiilor de piroliză, a făcut ca acest procedeu să câştige din ce în ce mai mult teren, astfel că începând din 1975 peste 45% din întreaga producţie de cloropren a Europei se obţine prin procedeul de clorurare a butadienei.

Fazele principale ale procedeului care pleacă de la butadienă sunt: clorurarea butadienei, izomerizarea diclorbutenei şi dehidroclorurarea 3,4-diclorbutenei-1 la cloropren (fig. 3.3.4).

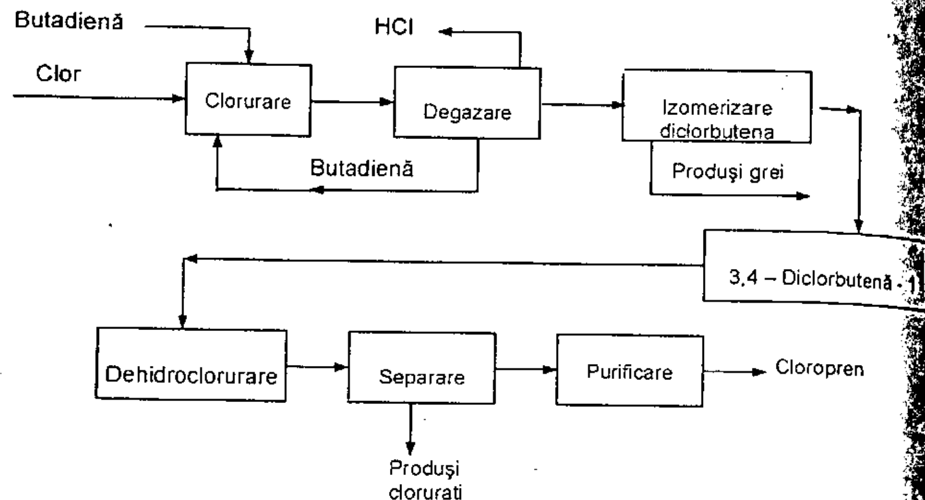


Fig. 3.3.4. Schema de operaţii privind fabricarea cloroprenului din butadienă şi clor.

Clorurarea butadienei în exces se realizează în fază de vapori, în reactoare tubulare, în absenţa oxigenului şi a umidităţii.

Temperatura în zona de amestec a reactanţilor este în jur de 150–250 °C, iar în zona de desăvârşire a reacţiei de 300–450 °C la un raport molar butadienă/clor 3–6/1 şi la un timp de reacţie total de 10–60 s [1].

Un exces prea mic de butadienă (sub 1,5:1 molar) conduce la formarea unei mari cantităţi de compuşi cu punct de fierbere ridicat care pot înfunda instalaţia, iar un exces prea mare de butadienă conduce la consumuri energetice ridicate, datorită separării şi recirculării butadienei nereacţionate. Randamentele care se obţin la clorurare sunt cuprinse între 92–95%, raportate la butadienă şi 95–97%, raportate la clor.

Clorurarea butadienei se poate realiza şi catalitic, în reactoare cu catalizator în pat fix, pe cărbune activ, cocs, clorură de calciu, geluri active, cuarţ la temperaturi cuprinse între 150–450 °C şi la un timp de contact de 0,2–5 s. Din reacţie se obţine un amestec de diclorbutene cu un randament de 97%, iar după purificare, randamentul în diclorbutene raportat la clor scade la 93%.

Unele brevete [1] se referă la obţinerea diclorbutenelor prin clorurarea butadienei în fază lichidă cu clor, în prezenţă de solvenţi ca tetraclorura de carbon, tricloretan, oxiclorurarea butadienei cu acid clorhidric, oxigen şi azot (în raport molar: 14:27:34:25) la temperaturi de cca. 270 °C şi un timp de reacţie de 6 s [9].

Dintre procedeele de clorurare a butadienei mai sus menţionate, cea mai mare răspândire o cunoaşte *procedeul de clorurare termică necatalitică în fază de vapori.*

Izomerizarea 1,4-diclorbutenei-2 la 3,4-diclorbutenei-1 se realizează uzual în fază lichidă, la temperatura de fierbere a amestecului în prezenţă de catalizatori, cum sunt sărurile de cupru în solvenţi organici, sau chiar diclorbutene, şi la presiuni subatmosferice.

Amestecul de diclorbutene care se supune izomerizării este format din 55% 1,4-diclorbutenă-2 şi 45% 3,4-diclorbutenă-l; reacţia de izomerizare fiind reversibilă, aceşti izomeri se află în echilibru.

Reacţia de izomerizare realizată pe sisteme catalitice clasice, cum sunt săruri de Cu, Fe, Zn, Ti, Al sau Zr decurge cu viteze foarte scăzute şi necesită temperaturi foarte ridicate. Din această cauză, unele brevete revendică performanţe îmbunătăţite, utilizând catalizatori cum sunt: clorură de paladiu, sau în complex catalitic cu compuşi benzonitrilici sau dimetilsulfonici, sărurile de cupru în complex cu compuşi organici (nitroaromatici, amide, organofosforici) [1].

Dehidroclorurarea 3,4-diclorbutenei-1, provenită din secţia de izomerizare şi purificare, se realizează uzual prin încălzire cu o soluţie alcalină, în prezenţă de stabilizatori şi în absenţa oxigenului.

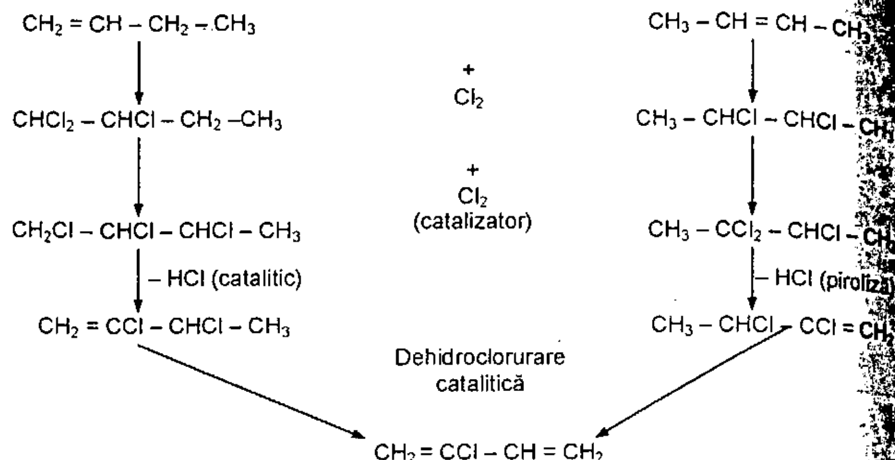
Dehidroclorurarea în soluţie alcalină prezintă o serie de dezavantaje cum sunt: viteze de reacţie mici, randamente scăzute în cloropren, produse secundare nedorite în proporţie însemnată, corosivitate ridicată a amestecului de reacţie, ceea ce impune utilizarea unor oţeluri inoxidabile etc.

Unele brevetele apărute în acest domeniu aduc îmbunătăţiri procesului, astfel:

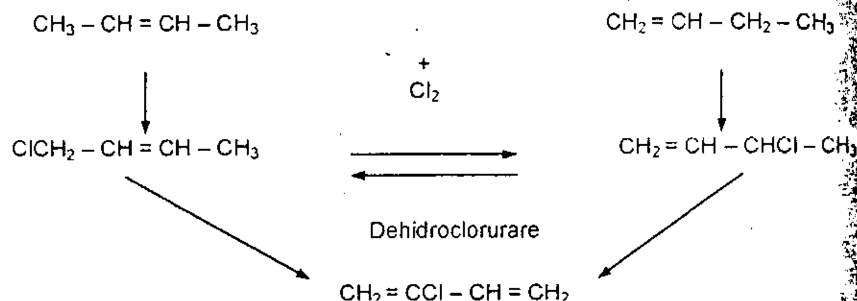
- adaosul de emulgatori permite un contact mai intim între reactanţi şi conduce la mărirea vitezei de reacţie de 20–25 ori;
- utilizarea unor solvenţi sau substanţe organice cu scopul măririi solubilităţii cloroprenului în amestecul de reacţie şi creşterii randamentului global în produsul dorit;
- realizarea procesului de dehidroclorurare în absenţa apei (de ex. în prezenţă de amoniac şi solvent, alcool, amină terţiară), ceea ce conduce la eliminarea coroziunii amestecului de reacţie, la eliminarea inhibitorului de reacţie, la eliminarea inhibitorului de polimerizare (apa fiind agentul care provoacă polimerizarea).

Procedeul din fracţia C_4 şi clor. Procedeul care porneşte de la un amestec de *n*-butan, *n*-butene şi butadienă nu permite prezenţa în materia primă a izobutanului şi izobutenelor, care, prin clorurare conduc la produse greu separabile [8].

Reacțiile de bază ale procedeului de clorurare în fază lichidă sunt următoarele:



Procedeul constă în clorurarea amestecului de butene în fază lichidă, la 25 °C și 3,4 atm, dar prezintă dezavantajul că la 1 tonă de cloropren se obțin cantități foarte mari de acid clorhidric, pentru care trebuiesc găsite utilizări pe platformă.Clorurarea butenelor în fază de vapori este mai selectivă, succesiunea reacțiilor fiind următoarea:



Fazele principale ale procedeului sunt: clorurarea selectivă a butenelor la monoclorbutene, dehidroclorurarea monoclorbutenelor la butadienă, după care procedeul se desfășoară potrivit celor descrise anterior (clorurarea butadienei la cloropren).

Obținerea cloroprenului din amestec de butene-butadienă, prin clorurare în fază vapori, înseamnă de fapt obținerea cloroprenului din butadienă și clor, transformarea butenelor în butadienă făcându-se prin intermediul monoclorbutenelor și nu prin dehidrogenare.

Calitatea cloroprenului cerută de procesele de polimerizare se prezintă în tabelul 3.3.1.

Tabelul 3.3.1

Condiții de calitate pentru cloropren

	U/M	
2-Clorbutadienă (cloropren)	% gr.	99,7–9,8
1-Clorbutadienă (α-cloropren)	% gr.	0,04–0,15
Monovinilacetilenă	% gr.	0,1
Aldehidă acetică	ppm	20–100
Cetone	% gr.	0,1
Diclorbutenă	ppm	200–500
Clorură de vinil	ppm	20–40
Dimeri	% gr.	0,01
Peroxizi	ppm	1
Divinilacetilenă	% gr.	0,05
Apă	% gr.	0,01
Aciditate calculată în HCl	% gr.	0,01

Depozitare, toxicitate.

Cloroprenul se depozitează în vase de oțel, fără presiune, în special în atmosferă de gaz inert. Ca inhibitori de polimerizare se utilizează circa 0,1% gr. dintr-un antioxidant și inhibitor, cum ar fi fenoli, pirogalol, mercaptani, amine, compuși nitro-aromatici etc. Drept stabilizatori se mai indică fenotiazina, trietilfosfitul, N-nitrozodifenilamina, hidrochinona și pirocatechina. [1; 10].

Cloroprenul are acțiune fiziologică, fiind resorbit prin piele. În concentrații mici irită mucoasa ochilor, iar în concentrații mai mari provoacă oboseală, toropeală, somn și în final moartea. În prezența oxigenului din aer cloroprenul este toxic. Concentrația maximă admisibilă în aer este de 2 mg/m^3. Pragul de miros al cloroprenului în apă este de 0,25–0,50 mg/l. Concentrația limită în apele reziduale este de 0,5–5,0 mg/l. Din apele reziduale, cloroprenul se poate îndepărta cu diatomite sau cu argile adsorbante.

Cloroprenul se prezintă sub forma unui lichid cu miros iritant. Este puțin solubil în apă dar foarte solubil în dizolvanții uzuali.

Bibliografie

[1] I. Velea și Gh. Ivănuș, *Monomeri de sinteză*, vol. 1, Editura Tehnică, 1989.
[2] ..., Chloropren, Wikipedia.
[3] Lewis H., Hydrocarbon Processing, August, 1978.
[4] Litvin C., *Bazele tehnologiei sintezei cauciucului*, Editura Tehnică, București, 1962.
[5] I. Valea și R. Mihail, *Tehnologia sintezei monomerilor*, Editura Tehnică, București, 1966.
[6] 6..., Brevet englez 945.778/1962.
[7] Miller S., Ethylene and its industrial derivatives, Ernest Benn Ltd, Londra, 1969
[8] Berlinger F. și Holls C., Hydrocarbon Processing, 47 1968
[9] Mc.Carthy J. și Colab, J.A. Chem. Soc. 107.1985 Brevet englez, B.P. 1 139.516 din 1971.
[10] C.D. Nenițescu, Chimie Organică, vol. 1, Editura Didactică și Pedagogică, București. Ediția VIII, 1973

3.4. CLOROFORM

Cunoscut şi sub denumirea de triclormetan sau triclorura de metil, cloroformul are formula chimică $CHCl_3$, şi se obţine prin substituţia a 3 atomi de hidrogen cu 3 atomi de clor, făcând parte din grupa trihalometanilor.

Cloroformul a fost descoperit în iulie 1831 de către fizicianul american Samuel Guthrie şi în mod independent, câteva luni mai târziu de către chimistul francez Eugene Sonbeiran şi Justus von Liebing în Germania, toţi aceştia utilizând diferite reacţii chimice de haloformare.

Samuel Guthrie a distilat clorura de calciu cu alcool etilic într-un vas de cupru şi a obţinut un anestezic uşor care se folosea în operaţiile chirurgicale.

Eugene Sonbeiran a obţinut cloroformul prin acţiunea hipocloritului de calciu asupra acetonei şi etanolului. Denumirea de cloroform i-a fost dată de Jean – Baptise Dumas în 1834, când i-a făcut caracterizarea chimică.

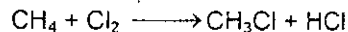
Cloroformul a fost utilizat pentru prima dată ca anestezic în 1847 de un doctor obstretician, James Young Simpson, la Edinburg, în timpul naşterii unui copil, după care s-a extins rapid pentru operaţiile chirurgicale din Europa.

În SUA, cloroformul a înlocuit o vreme eterul la începutul secolului 20, după care s-a revenit la eter, urmare efectelor nocive şi toxice ale cloroformului dar în mod special tendinţei acestuia de a produce accidente de aritmie cardiacă.

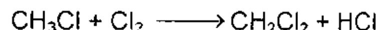
Eterul este încă anestezicul preferat în unele ţări în curs de dezvoltare, datorită preţului scăzut. Tricloretena a fost utilizată ca o alternativă mai sigură, în ciuda faptului că ulterior s-a găsit că este carcinogenă.

3.4.1. PROCEDEE DE FABRICAŢIE

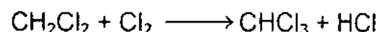
Cloroformul se produce prin încălzirea la 400–500 °C a unui amestec de clor şi metan sau clormetan, temperatura la care se produce o halogenare prin intermediul radicalilor liberi, potrivit reacţiilor:



$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$



$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$



$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl$$

Procesul de clorurare poate fi continuat cu obţinerea de CCl_4 – tetraclorura de carbon.



$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl$$

Produsul de reacţie al procedeului reprezintă un amestec al celor patru clormetani: clormetan, diclormetan, cloroform şi tetraclorură de carbon, care apoi se separă prin distilare.

Industrial, cloroformul s-a produs prima dată prin reacţia dintre acetonă sau etanol cu hipoclorit de sodiu sau hipoclorit de calciu, cunoscută ca reacţie de haloformare. Cloroformul poate fi recuperat din sărurile de acetat (sau formiat, dacă se lucrează cu etanol) prin distilare. Această reacţie, este depăşită astăzi în cazul cloroformului standard, dar este încă aplicată pentru producerea bromoformului şi iodoformului.

3.4.2. UTILIZĂRI

Principalele utilizări ale cloroformului sunt localizate în domeniul: producţiei de agenţi de refrigerare, ca solvent, în sinteze organice şi în medicină ca anestezic.

• Agent de răcire

Principala utilizare actuală a cloroformului constă în producţia de agent de refrigerare R–22, utilizat în condiţionarea aerului. După Protocolul de la Montreal, ne putem aştepta ca utilizarea cloroformului să fie interzisă şi înlocuit cu agenţi frigorifici mai puţini agresivi pentru stratul de ozon.

• Anestezic

Mecanismul prin care cloroformul produce anestezia nu este cunoscut cu certitudine. Există câteva teorii asupra modului în care se produce anestezia:

- Teoria Meyer – Overton susţine că anestezicul dizolvă membranele celulare, producând distorsiunea acestora şi ca urmare se reduce transmiterea impulsului nervos de-a lungul celulei nervoase.
- Teoria alternativă susţine că anestezicul interacţionează cu anumite proteine specifice. Exemple de proteine care pot fi modificate de anestezic sunt receptorii neurotransmiţători şi canale de ioni, ceea ce poate conduce la modificarea structuri proteinelor.
- Teoria proceselor la interfaţa dintre proteine şi lipide.
- Un alt posibil mecanism în care acţionează cloroformul constă în creşterea vitezei de mişcare a ionilor de potasiu în celulele nervoase, ceea ce conduce la hiperpolarizarea membranelor celulelor nervoase care le face mai puţin sensibile.

• Solvent

Cloroformul este un solvent obişnuit datorită faptului că este relativ nereactiv, miscibil cu multe lichide organice şi cu o volatilitate convenabilă, utilizat în industria farmaceutică, a coloranţilor şi a pesticidelor.

Cloroformul conţine hidrogen greu (deuterium), $CHCl_3$, motiv pentru care este un solvent obişnuit utilizat în spectroscopia RMN.

• Sinteze organice

Cloroformul serveşte ca sursă pentru obţinerea diclorcarbenelor (CCl_2 grup), prin reacţia dintre acesta şi soluţia de hidroxid de sodiu.

Bibliografie

[1] - -, Wikipedia – Chloroform.
[2] - -, History of Chloroform anesthesia.
[3] S. Gutrie, 1832, Am. J. Sci. And. Arts. 21.64.
[4] E.Soubeiran, 1831, Ann. Chim. 48.131.
[5] J. Liebig, 1832, Ann. Der Pharmacie 1(2).
[6] J. B. Dumas, 1834, Ann. Der Pharmacie 107(41).

3.5. COMPUŞI HIDROFLUORURAŢI

3.5.1. EFECTELE NOCIVE ALE PRODUŞILOR HALOGENAŢI

Reducerea stratului de ozon este reflectată în scăderea volumului de ozon cu 4 procente la fiecare 10 ani în stratosfera terestră, începând cu 1974, dar mai cu seamă sezizabil în zona polară, aşa numitele „găuri polare". În plus se constată o scădere a concentraţiei de ozon şi în zona troposferică, care se produce primăvara la suprafaţa zonelor polare.

Stratul de ozon (O_3) absoarbe 93 - 99% din razele ultraviolete de înaltă frecvenţă emise de soare, localizate în porţiunea de jos a stratosferei, între 10 km şi 50 km deasupra suprafeţei solului, cu o grosime care variază în funcţie de cele patru anotimpuri şi de poziţia geografică pe glob [3].

Stratul de ozon a fost descoperit de Charles Fobry şi Henri Buisson în 1913, fizicieni de origine franceză, iar proprietăţile sale au fost explorate de meteorologul britanic B. Dobson care a dezvoltat un sistem de monitorizare a stratului de ozon, în onoarea căruia s-a adoptat o unitate convenţională „Dobson unit" care măsoară cantitatea totală de ozon dintr-o coloană verticală, deasupra suprafeţei pământului [3].

Mecanismul fotochimic de formare a ozonului a fost descoperit de fizicianul britanic Sidney Chapman în 1930 şi constă în acţinea razelor ultraviolete asupra moleculelor de oxigen pe care le descompune în atomi de oxigen, care se combină apoi cu moleculele de oxigen, formând ozonul, O_3, molecule care sunt mai stabile în partea inferioară a stratosferei.

Stratul de ozon poate fi distrus de radicalii liberi din categoria: oxidului de azot – NO, hidroxil – OH, clor atomic – Cl, brom atomic – Br, pentru care există surse naturale de formare.

În 1973 chimiştii Frank Sherwood Rowland şi Mario Molina, de la Universitatea Irvine din California au început studierea impactul compuşilor CFCs asupra atmosferei pământului, descoperind că moleculele CFCs sunt foarte stabile, ajung până în stratosferă, unde după o durată de 50–100 de ani pot fi descompuse de razele ultraviolete, cu eliberare de atomi de clor, care apoi cauzează distrugerea unor mari cantităţi de ozon.

Argumentele lui Rowland şi Molina s-au bazat pe cercetările contemporanilor săi Paul J.Crutzen şi Harold Johnston, care au arătat că NO poate cataliza stratul de ozon.

Crutzen, Molina şi Rowland au obţinut Premiul Nobel pentru chimie, în 1995, pentru lucrările lor de cercetare, consacrate problematicii protecţiei stratului de ozon.

Din păcate însă, concentraţia de clor şi brom a crescut în ultimi ani datorită produselor chimice eliberate din activităţile industriale şi casnice şi în mod special compuşii carbonului cu clor şi fluor (CFCs) şi cu brom şi fluor (BrFCs), compuşi foarte stabili, care ajunşi în zona stratosferei eliberează radicali de Br şi Cl sub acţiunea razelor ultraviolete. Fiecare

radical este apoi capabil să inițieze spargerea a peste 100 000 de molecule de ozon și în consecință radiațiile ultraviolete emise de soare ajung neabsorbite la suprafața pământului.

Problemele legate de efectul de seră și de distrugerea stratului de ozon, au făcut obiectul mai multor întruniri și conferințe internaționale urmate de hotărâri și protocoale încheiate, cum sunt:

- Conferința de la Viena 1985
- Protocolul de la Montreal 1987
- Protocolul de la Kyoto 1997

ale căror recomandări au fost aplicate de unele state iar de altele au fost ocolite cu obstinație, printre care unii sunt cei mai mari poluatori: SUA, Rusia, China și India.

- Conferința de la Viena a fost prima conferință internațională consacrată pericolelor ce decurg din distrugerea stratului de ozon, ținută în 1985, după decelarea unei „găuri" în stratul de ozon deasupra polului sud, confirmată de creșterea infiltrării razelor ultraviolete deasupra Antarcticei. Recomandările conferinței de la Viena adoptate de țările semnatare au intrat în vigoare în 1987 [5].
- Protocolul de la Montreal, deschis pentru aderare și semnare în 16 septembrie 1987 a intrat în vigoare la 1 ianuarie 1989. A urmat apoi prima reuniune în mai 1989 de la Helsinki, și șapte revizuiri ale protocolului: Londra – 1990, Nairobi – 1991, Copenhaga – 1992, Bangkok – 1993, Viena – 1995, Montreal – 1997 și Beijing – 1999. Previziunile protocolului urmăresc o refacere a stratului de ozon până în anul 2050, cu condiția ca statele care au aderat să respecte recomandările privind emisiile în atmosferă [2].

Produsele din grupa A, compușii halogenați ai hidrocarburilor, care joacă un rol important în distrugerea stratului de ozon, conțin fie clor fie brom (substanțele care conțin numai fluor nu distrug stratul de ozon), sunt următoarele:

$CFCl_3$ – CFC – 11
CF_2Cl_2 – CFC – 12
$C_2F_3Cl_3$ – CFC – 113
$C_2F_4Cl_2$ – CFC – 114
C_2F_5Cl – CFC – 115

Pentru fiecare grup de substanțe tratatul prevede termene pentru scoaterea din producția industrială, fiind interzise la utilizare.

În prezent, 195 din 196 țări membre ale Națiunilor Unite au ratificat Tratatul de la Montreal, singura care în aprilie 2009 nu l-a ratificat fiind Timor – Leste, dar numai 154 de țări au ratificat amendamentul de la Beijing, din 1999.

Din păcate, compușii hidroclorfluorurați ai carbonului (HCFCs) și hidrofluorcarbonați (HFCs) contribuie și la încălzirea globală, deoarece o moleculă din aceste categorii de substanțe este de 10 000 de ori mai activă în a provoca încălzirea globală sau așa numitul efectul de seră decât dioxidul de carbon.

Protocolul de la Montreal prevede scoaterea din folosire a compușilor HCFCs până în 2030 dar nu prevede nicio restricție pentru compușii HFCs, deși aceștia din urmă sunt la fel puternici poluatori, cu consecințe în efectul de seră.

- **Protocolul de la Kyoto**

Cunoscut sub denumirea completă „Protocolul de la Kyoto al Națiunilor Unite privind schimbările climatice", a intrat în acțiune în 16 februarie 2005, data la care Rusia a ratificat protocolul iar în decembrie 2007, 166 de țări au decis să respecte prevederile acestuia.[4]

Mai sunt 30 de țări care nu au semnat încă protocolul de la Kyoto, printre care: SUA, China, India, Australia, Croația și Kazahstan, iar celelalte 24 de țări au declarat că nu vor semna tratatul, aducând drept argumente nivelul industrializării scăzut și pierderea locurilor de muncă a locuitorilor acestora.

3.5.2. FLORURA DE VINIL

Polimerizarea monomerului la temperaturi moderate (60–140 °C) și presiuni ridicate (30–100 MPa), în prezența unor catalizatori de tip peroxidic, conduce la obținerea polifluorurii de vinil, care prezintă o bună rezistență la acțiunea radiațiilor ultraviolete, la intemperii și are un punct de topire mai ridicat decât al poliolefinelor.

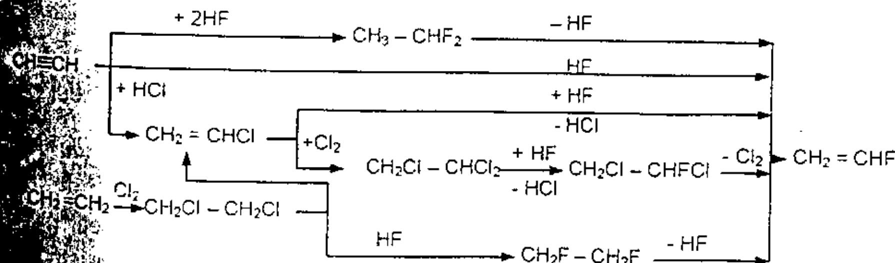
Florura de vinil formează copolimeri cu numeroși monomeri vinilici, copolimeri cu utilizări în industria de prelucrare a maselor plastice.

Noile metode de introducere a fluorului în molecule organice au condus la obținerea unor inhibitori ireversibili pe bază de enzime activate [1].

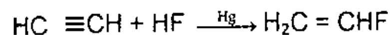
Posibilități de obținere

Pentru prima dată, fluorura de vinil a fost obținută în reacția dintre zinc și 1,1-difluor-2-brometan. Procedeele moderne de fabricare a fluorurii de vinil pornesc de la reacția dintre acetilenă și acid fluorhidric, în prezența unor catalizatori pe bază de mercur sau aluminiu.

Fluorura de vinil se formează în multe reacții, dintre care câteva prezintă interes preparativ. De exemplu:



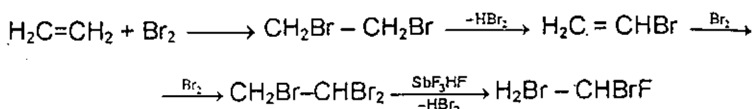
Metoda principală de preparare o constituie adiția acidului fluorhidric la acetilenă:



$$HC \equiv CH + HF \xrightarrow{Hg} H_2C = CHF$$

Etena poate fi convertită direct în fluorura de vinil, prin reacția cu acidul fluorhidric în prezența unui sistem catalitic constând din carbon impregnat cu Pd și $CuCl_2$. La un raport molar de 2:1 acid fluorhidric/etenă, la 240 °C, conduce la o selectivitate 92% și la o conversie a etenei de 20%.

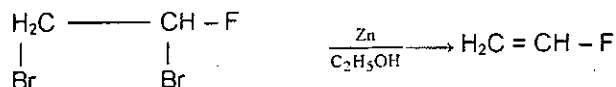
Se mai obține prin dehalogenarea dihalogenfluoretanilor care rezultă din reacțiile:



$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CH_2Br \xrightarrow{-HBr} H_2C=CHBr \xrightarrow{Br_2}$$

$$\xrightarrow{Br_2} CH_2Br{-}CHBr_2 \xrightarrow[-HBr_2]{SbF_3HF} H_2Br-CHBrF$$

Dehalogenarea dihalogen-etanilor vicinali fluorurați se realizează cu zinc, în alcool la fierbere. Reacția decurge cu randamente mari.



$$H_2C(Br)-CH(Br)-F \xrightarrow[C_2H_5OH]{Zn} H_2C = CH - F$$

În loc de derivatul dibromurat se poate utiliza și cel diclorurat.

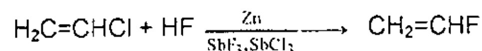
Se lucrează în autoclave, la 110 °C, în metanol, sau la 125 °C în alcool etilic. Se pot utiliza ca dizolvanți și acetonă, piridină, dioxin.

Dehalogenarea gem-difluorhalogen-etanilor se realizează mult mai greu, stabilitatea chimică fiind ridicată de prezența atomilor de fluor geminali. La 65–70 atm, din 1,1-difluor-2-brometan și zinc se obține un randament în fluorură de vinil de numai 30–35%.

Randamente mai mari (de 98%) se obțin cu compuși organo-magnezieni sau cu magneziu drept agenți de dehalogenare.

De asemenea, fluorura de vinil se obține plecând de la 1,2-difluoretan, prin piroliză la 690–750 °C în prezența argintului, la 220 °C în prezența fluorurii de bor sau a aluminei, sau la 500–700 °C în prezența a circa 2% oxigen.

Fluorurarea clorurii de vinil se conduce sub presiune și la temperatură înaltă, în prezența agenților de fluorurare de tip SbF_3 sau HgF_{12}.



$$H_2C{=}CHCl + HF \xrightarrow[SbF_3, SbCl_3]{Zn} CH_2{=}CHF$$

La 200–500 °C, cu un exces de 2–20 mol HF, în prezență de oxizi de crom pe suport de aluminiu, se indică un timp de contact de 3 s.

Metode preparative de laborator. Ca metodă rapidă de laborator se poate aplica cu rezultate foarte bune adiția acidului fluorhidric anhidru la tripla legătură a acetilenei.

Astfel se poate obține fluorura de vinil prin barbotarea de acetilenă printr-o soluție de acid fluorhidric în dizolvanți cu oxigen (eter).

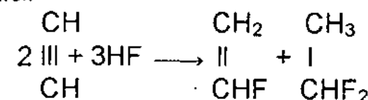
Studiul difracției cu raze X a indicat activitatea catalitică a unor compuși cu doi și trei componenți obținuți prin depunerea Cr_2O_3, NiO, Fe_2O_3 și CaO pe granule de $ClAl_2O_3$. Catalizatorii investigați sunt utilizați pentru fabricarea fluorurii de vinil prin dehidrofluorurarea 1,1 -difluoretanului și fluorurarea clorurii de vinil.

Fluoruri organice au fost obținute și prin reacția esterilor acidului fluorhidric cu alumină sau $Pt \cdot Al_2O_3$ la temperaturi cuprinse între 200–600 °C.

Tehnologie

Procedeul de sinteză a fluorurii de vinil aplicat pe scară industrială constă în adiția acidului fluorhidric anhidru la acetilenă.

La presiunea normală și în absența catalizatorilor, acetilena nu reacționează nici la 300 °C cu acidul fluorhidric, iar sub presiune la temperatura camerei se atinge o conversie de numai 15%; la 8–12 atm se obțin gaze cu circa 35% fluorură de vinil și 65% fluorură de etiliden, cu randamente mici:



$$2\ CH{\equiv}CH + 3HF \longrightarrow CH_2{=}CHF + CH_3{-}CHF_2$$

În prezența catalizatorilor are loc reacția dintre acetilenă și acid fluorhidric, cu formare de fluorură de vinil și 1,1-difluoretan.

Drept catalizatori se utilizează în special combinații ale mercurului bivalent, depuse pe substanțe suport. Se folosesc cloruri, fluoruri, azotat sau acetat de mercur.

Rezultate bune se obțin într-un procedeu analog fabricării clorurii de vinil, cu catalizatori de mercur depuși pe cărbune activ.

Catalizatorii se prepară prin îmbibarea cărbunelui cu soluții concentrate de clorură mercurică și clorură de bariu și uscare la 130 °C, timp de 12 h.

Se afirmă că iradierea catalizatorului, prealabilă reacției sau în reactor, cu doze de radiații γ până la 10^7 reni, duce la o creștere a activității sale [1].

Drept catalizatori s-au mai propus:

- cromați de Hg, Zn, Ni cum și oxizi de Ti sau Zr;
- gaze, ca adaosuri la amestecul de reacție, ca oxigen, fluorură de bor.

Reacția începe de la 20 °C, dar temperatura de reacție este, în general, cuprinsă între 100 și 200°C; alte condiții de reacție depind de natura catalizatorului.

În prezența catalizatorilor de fluorură de aluminiu sau de alumină impregnată cu fluorură de zinc se obțin, la 315 °C, fluorură de vinil și difluoretan în cantități egale.

Utilizând catalizatori obținuți prin tratatrea oxidului, a azotatului sau a sulfurii de zinc cu acid fluorhidric la 250–400 °C, se obține aproape exclusiv fluorură de vinil. Același rezultat se obține cu cianura cuproasă depusa pe cărbune activ.

Condițiile deosebite pentru adiția acidului fluorhidric la acetilenă sunt puritatea și gradul de uscare cât mai înalt al materiilor prime.

Reacţia se execută într-un reactor tubular, la 100–120 °C, prin care se trece un curent de acid fluorhidric uscat şi acetilenă uscată, acetilenă fiind luată în mic exces, până la 1,1 în vol. Amestecul celor două gaze se obţine prin barbotarea acetilenei în acid fluorhidric lichid. Activitatea catalizatorului se păstrează circa 8 h, după care scade rapid. Gazul de reacţie format din acetilenă, fluorură de vinil şi 1-1-difluoretan, se neutralizează cu soluţie alcalină (NaOH 10%), se usucă pe $CaCl_2$ şi se condensează.

Produsul brut se amestecă cu etan uscat şi se supune distilării la temperatură joasă. Se culege mai întâi azeotropul etan-acetilenă cu p.f. –96,5 °C, iar fracţiunea –73...–70 °C, conţinând fluorură de vinil, se condesează sau se culege în gazometru, în scopul purificării ulterioare. Rezultă astfel fluorură de vinil de 95%, cu randament de 82%, alături de circa 4% difluoretan.

Pentru a realiza o puritate înaltă a fluorurii de vinil, se elimină acetilenă reziduală prin spălare cu o soluţie amoniacală de clorura cuproasă.

Un dezavantaj deosebit al catalizatorilor de mercur îl constituie faptul că îşi pierd repede activitatea, deşi dau randamente bune (60–85%).

Sunt indicaţii că se poate lucra şi la temperaturi mai joase, 40 °C, pe un catalizator de acetat de mercur pe cărbune activ, cu raport acetilenă: acid clorhidric 1:1,5, randamentul atingând 85% [1].

Purificarea fluorurii de vinil poate fi realizată şi prin adsorbţie pe site moleculare şi regenerare la 200 °C, în curent de heliu.

Produsul trebuie să fie lipsit de oxigen şi de acetilenă.

Fluorura de vinil este un gaz incolor, cu miros eteric.

Temperaturile de fierbere la presiuni de la 1 mm Hg la 760 mm Hg sunt prezentate în tabelul 3.5.1.

Tabelul 3.5.1

Temperaturi de fierbere

mm Hg	°C	mm Hg	°C
1	–149,2	60	–113,0
5	–138,0	100	–106,2
10	–132,2	200	–95,5
20	–125,4	400	–84,0
40	–118,0	700	–72,2

Fluorura de vinil este insolubilă în apă şi puţin solubilă în etanol şi acetonă.

În literatura de specialitate sunt descrise spectrele de rezonanţă magnetică nucleară şi de microunde, structura şi distanţele interatomice şi spectrul în infraroşu [1].

3.5.3. FLORURA DE VINILIDEN

Homopolimerul fluorurii de viniliden se caracterizează prin proprietăţi bune mecanice şi termice, prin absenţa fluajului într-un domeniu larg de

temperatură, prin rezistenţa la îmbătrânire, la acţiunea radiaţiilor ultraviolete, a flăcării şi a unor agenţi chimici corosivi. Polifluorura de viniliden poate fi folosită până la temperatura de 150 °C.

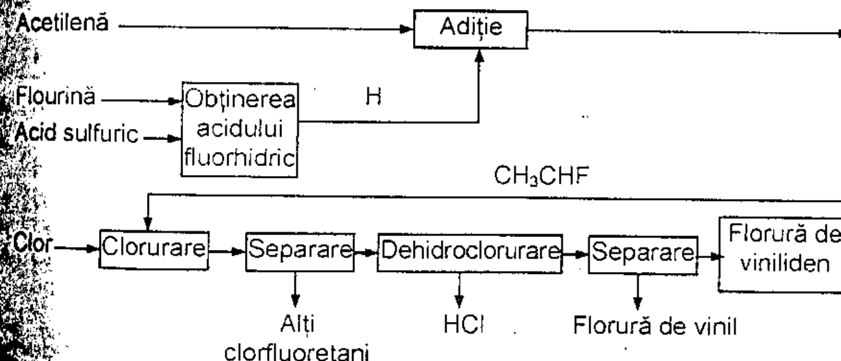
Copolimerizarea fluorurii de viniliden cu alţi monomeri fluoruraţi (trifluorcloretena, hexafluorpropena) duce la obţinerea unor elastomeri rezistenţi la temperaturi înalte, folosiţi în tehnica rachetelor.

Domeniul de utilizare mereu crescând atât a homopolimerului de fluorură de viniliden, cât şi a copolimerului cu hexafluorpropenă, indică o continuă creştere a capacităţilor de producţie existente.

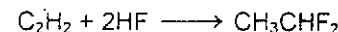
3.5.3.1. Posibilităţi de obţinere

Fluorura de viniliden sau 1,1-difluoretena a fost obţinută pentru prima dată de către Swarts [6], la începutul secolului trecut, în experienţe de laborator care au condus la obţinerea unui monomer, care nu a polimerizat sub acţiunea luminii solare. Produsul comercial, cunoscut sub denumirea de Kynar, a căpătat dezvoltare datorită utilizărilor homopolimerului său, cu proprietăţi de stabilitate chimică ridicată. Pentru obţinerea fluorurii de viniliden se pot aplica mai multe metode.

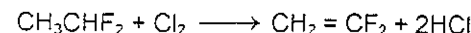
După cum reiese din schema următoare, fabricarea fluorurii de viniliden – care se obţine prin dehidroclorurarea 1-clor-1-difluoretanului – se bazează pe acetilenă şi acid fluorhidric anhidru; anumite cantităţi de clor, reduse, intervin în faza de obţinere a produsului intermediar.



Sinteza are loc în două etape principale:

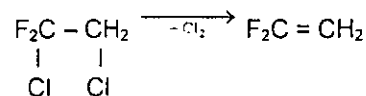


$$C_2H_2 + 2HF \longrightarrow CH_3CHF_2$$



$$CH_3CHF_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2 = CF_2 + 2HCl$$

Declorurarea cu Zn a 1,1-difluor-1,2-dicloretanului, în alcool etilic cu reflux, la 145 °C

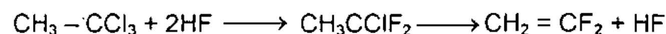


$$F_2C(Cl) - CH_2(Cl) \xrightarrow{-Cl_2} F_2C = CH_2$$

în prezența unui detergent (sebacat de poliglicol-eter) duce la formarea fluorurii de viniliden. Ca dizolvanți se pot folosi acetamida și 2-etilciclohexanul. Din amestecul de reacție se separă produsele prin distilare. Declorurarea se poate efectua și prin reducere cu hidrogen peste sârma de nichel la 490–500 °C la un timp de contact de 10 s, obținându-se un randament de 43%.

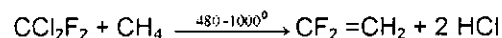
În loc de derivați clorurați, se pot folosi dibrom- sau diiod-compuși corespunzători, reducerea efectuându-se cu magneziu sau cu compuși organo-magnezieni.

Fabricarea fluorurii de viniliden din etan sau etenă poate fi realizată prin intermediul 1,1,1-tricloretanului, potrivit reacțiilor:

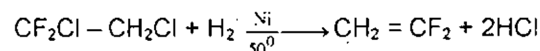


$$CH_3 - CCl_3 + 2HF \longrightarrow CH_3CClF_2 \longrightarrow CH_2 = CF_2 + HF$$

O sinteză mai puțin utilizată pornește de la reacțiile:

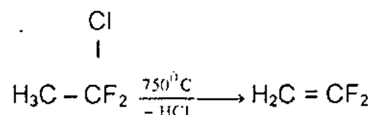


$$CCl_2F_2 + CH_4 \xrightarrow{480-1000^0} CF_2 = CH_2 + 2\ HCl$$



$$CF_2Cl - CH_2Cl + H_2 \xrightarrow[50^0]{Ni} CH_2 = CF_2 + 2HCl$$

Se mai aplică dehidrohalogenarea fluor-(halogen)-etanilor. Astfel, 1,1-difluor-1-cloretanul poate fi transformat în fluorură de viniliden prin descompunere termică sau prin reacție cu soluție de NaOH, în mod asemănător fabricării clorurii de viniliden:

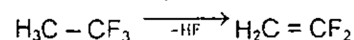


$$H_3C - CF_2Cl \xrightarrow[-HCl]{750^0C} H_2C = CF_2$$

Dehidroclorurarea se poate conduce și în prezența catalizatorilor de cupru metalic, la 500–750 °C.

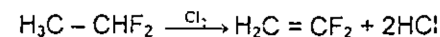
1,1-Difluor-2-brometanul cu KOH alcoolic, la 60 °C, formează, de asemenea, fluorură de viniliden.

1,1,1-Trifluoretanul, prin piroliză la 650–820 °C, în reactoare de nichel, duce la fluorură de vinilinden,



$$H_3C - CF_3 \xrightarrow{-HF} H_2C = CF_2$$

ca și 1,1-difluoretanul, prin clorurare la 610 °C, în prezența silicei, la un timp de contact de 1,3 s.

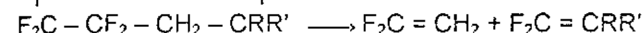


$$H_3C - CHF_2 \xrightarrow{Cl_2} H_2C = CF_2 + 2HCl$$

În acest din urmă caz reacția, care decurge cu circa 50% randament, este însoțită de formarea de fluorclorolefine. Adăugarea de CCl_2F_2 ridică randamentul la cca. 70%.

Florură de viniliden se mai obține prin reducerea 1,1,1-trifluor-2-clor-2,2-dibrometanului cu amalgam de sodiu, în mediu de acid sulfuric la 60 °C, obținându-se un randament de 75%:

Alte metode pleacă de la tetrafluorciclobutani, prin piroliză la 600–1000 °C. Aceste substanțe apar frecvent la dimerizarea termică a olefinelor fluorurate



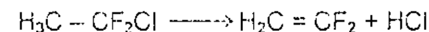
$$F_2C - CF_2 - CH_2 - CRR' \longrightarrow F_2C = CH_2 + F_2C = CRR'$$

Se obține fluorură de viniliden și din difluorclormetan, prin trecere peste cupru în prezența hidrogenului, alături de alte fluorolefine.

Descompunerea termică a difluorcloretanului este procedeul cel mai des aplicat.

3.5.3.2. Tehnologie

Metoda industrială pentru fabricarea fluorurii de viniliden se bazează pe reacția de dehidroclonirare termică a 1,1,-difluor-1-cloretanului la temperaturi de 650–750 °C.



$$H_3C - CF_2Cl \longrightarrow H_2C = CF_2 + HCl$$

Se pleacă de la difluoretan, care se sintetizează prin adiția a 2 mol HF anhidru la acetilenă, utilizând drept catalizator triflourura de bor. Adiția HF poate fi realizată în flux continuu sau discontinuu, atingându-se un randament de 95%. Reacția de adiție poate fi condusă și în prezența altor catalizatori ca $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_3$. Acidul fluorhidric trebuie să fie perfect anhidru și să aibă un conținut mai mic de 0,1% SO_2.

3.5.4. *1,1,1,2* Tetrafluoretan

Tetrafluoretanul, cunoscut și sub denumirea R – 134 a, Genetron 134 a, Suva 134 a, sau HFC – 134 a, reprezintă un haloalcan cu proprietăți de refrigerare similare diclordifluormetanului (R - 12) dar fără potențial de distrugere a stratului de ozon.

Cu formula chimică: CH_2FCF_3,

$$F-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\underset{H}{\overset{F}{C}}-H$$

, tetrafluoretanul este un gaz inert utilizat în special ca agent de refrigerare domestic şi în condiţionarea aerului pentru automobile.

Printre alte utilizări ale tetrafluoretanului menţionăm: agent de suflare în industria polimerilor, solvent de curăţire, îndepărtarea umidităţii din aerul comprimat, răcirea calculatoarelor, spray pentru bronhodilatatori etc.

Tetrafluoretanul a apărut în anii 1990 ca înlocuitor al diclordifluormetanului (R-12), cu proprietăţi de distrugere a stratului de ozon.

Recent şi acest produs a intrat în aria de restricţii a utilizării compuşilor cu efect de seră şi distrugere a stratului de ozon, urmând a fi scos din producţie începând din 2011.

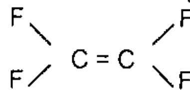
SAE (International Auto Engineers Association) au propus înlocuirea tetrafluoretanului cu un nou produs $CF_3CF{=}CH_2$, pentru condiţionarea aerului în industria de automobile.

Tetrafluoretanul se poate obţine prin reacţia dintre acidul fluorhidric şi tricloretenă, în prezenţa de catalizatori. Din reacţie se obţine un amestec de 2 clor 1,1,1–trifluoretan şi 1,1,1,2 tetrafluoretan, din care se recuperează tetrafluoretanul şi se recirculă la reacţie trifluoretanul. [7]

Separarea şi purificarea 1,1,1,2 tetrafluoretanului se obţine prin distilare extractivă cu solvenţi selectivi din grupa alcoolilor: metanol, etanol, propanol, butanol, precum şi compuşii ciclici şi izomerii acestora, la temperaturi cuprinse între –25 °C şi 200 °C şi presiuni între 15 şi 350 psia.[8]

3.5.5. TETRAFLUORETENA (TFE)

Tetrafluoretena este un compus chimic sub formă de gaz incolor şi inodor cu formula



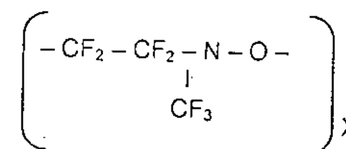
fiind şi cel mai simplu compus cu fluor al carbonului nesaturat, cu punct de fierbere –76,3 °C la presiune atmosferică. Ca şi alţi compuşi fluorcarbon nesaturaţi este susceptibil la atacul nucleofil, având tendinţa de descompunere în C şi CF_4, cu formarea de amestecuri explosive cu aerul. [9]

Tetrafluoretena este monomerul principalului reprezentant al materialelor plastice fluorurate, politetrafluoretena sau „teflonul", după numele dat de DuPont.

Teflonul a fost descoperit în mod accidental de către Roy Plunkett de la Kinetic Chemicals, în 1938, în cursul unor experimentări pentru un nou agent frigorific din seria CFC, când perfluoretena a polimerizat în vasul de depozitare sub presiune, unde fierul a acţionat drept catalizator. Kinetic Chemicals a înregistrat patentul în 1941 iar marca comercială în1944 cu brevetul nr. US2.230 654 [9].

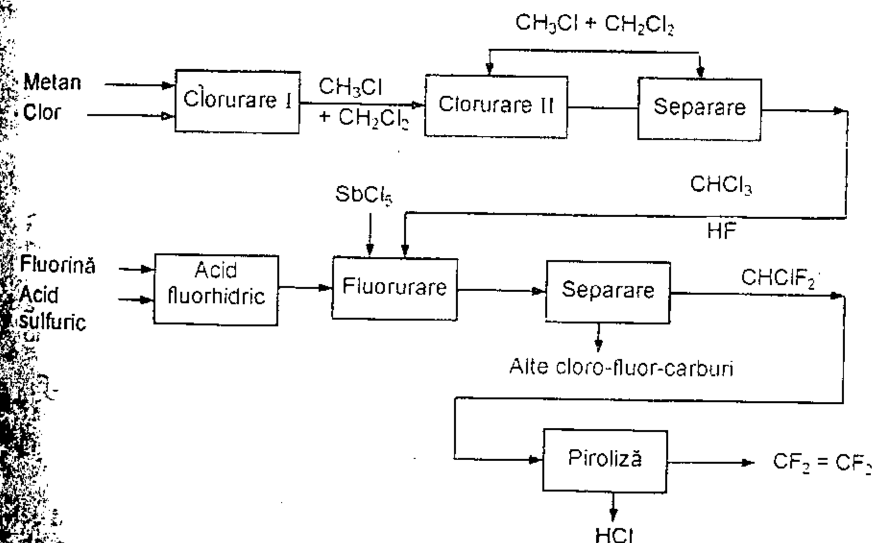
Tetrafluoretena se utilizează şi pentru obţinerea hexafluoropropenei, cu care şi polimerizează, obţinându-se un material plastic cu proprietăţi fizico-chimice foarte apropiate de cele ale homopolimerului.

Se mai cunosc copolimeri ai tetrafluoretenei cu trifluornitrozometan, F_3CNO, cu structura:



cu o foarte bună rezistenţă chimică.

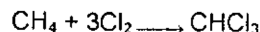
Sinteza tetrafluoretenei se realizează în prezent pe scară industrială prin piroliza clordifluormetanului (Freon 22), care la rândul lui se obţine, aproape exclusiv, prin fluorurarea catalitică a cloroformului cu acid fluorhidric anhidru, în prezenţa pentaclorurii de stibiu, conform schemei [1]:



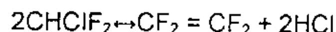
Procedeul de fabricaţie include următoarele etape:



$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$



$$CH_4 + 3Cl_2 \longrightarrow CHCl_3$$



$$2CHClF_2 \leftrightarrow CF_2 = CF_2 + 2HCl$$

Acidul fluorhidric este fabricat în prima treaptă și cloroformul în a doua treaptă. Cloroformul este parțial fluorurat cu HF la clordifluormetan, utilizând trifluorura de stibiu drept catalizator.

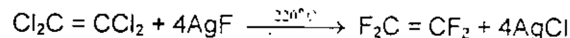
Clordifluormetanul este transformat apoi în tetrafluoretenă, prin piroliza în fază gazoasă-necatalitic, la presiunea atmosferică și la temperaturi cuprinse între 600–900 °C.

În proces se obțin și unele produse secundare dintre care menționăm pe cele mai semnificative: hexaclorpropena, perfluorciclobutan, 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetan și 2-cloro-1,1,2,3,3-hexafluorpropan.

Sinteza pentaclorurii de stibiu se realizează prin clorurarea directă a stibiului metalic cu clor gazos. În acest fel, fabricarea tetrafluoretenei este posibilă în condițiile existenței unei producții de clormetani și a dispunerii de acid fluorhidric anhidru.

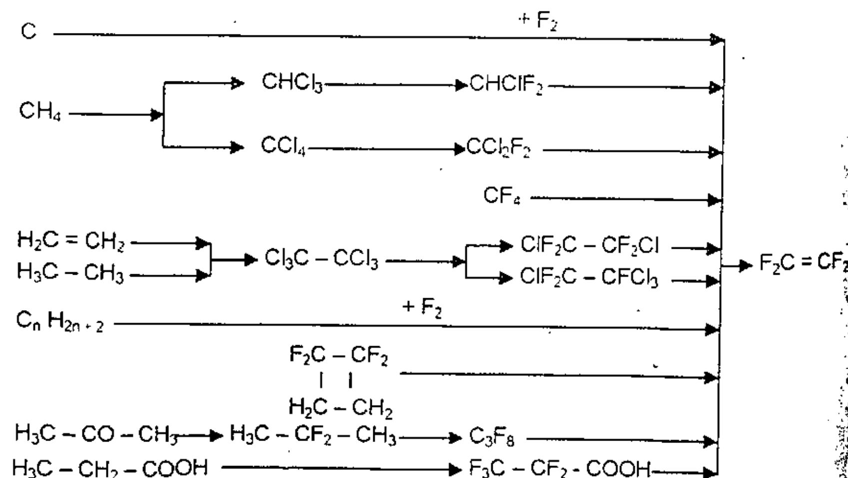
Posibilități de obținere

Prima sinteză a tetrafluoretenei, prin reacția percloretenei cu fluorură de argint anhidră la 220 °C, realizată încă în anul 1890, nu mai prezintă decât interes istoric:



$$Cl_2C = CCl_2 + 4AgF \xrightarrow{220^\circ C} F_2C = CF_2 + 4AgCl$$

Tetrafluoretena se formează cu randamente variabile în numeroase reacții, dintre care cele mai importante sunt date în schema următoare:



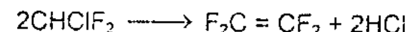
Drept materie primă pot servi orice compuși care conțin carbon, inclusiv carbonul elementar; acesta poate fi fluorurat cu fluor molecular, cu fluoruri binare halogenate ($ClF_3.JF_3$) sau cu agenți de fluorurare, în special PF_5, SF_6, AsF_3 și SiF_4. Agentul de fluorurare este supus pirolizei la 1700 °C, gazele rezultate fiind puse în contact cu carbonul fluidizat la temperaturi de peste 500 °C. Trecând PF_5 prin tuburi umplute cu grafit la 1700–2000 °C și răcind produsele de reacție la 500 °C în mai puțin de 0,01 s, la presiuni sub 300 mm Hg se obține un amestec care conține 49% CF4 și 24% C_2F_4. Se separă cantitativ PF_3, regenerabil la PF_5 cu Cl_2 și CaF_2. Reacția poate avea loc și în tuburi de nichel umplute cu grafit la 1100 °C, cu formare de C_2F_4, C_2F_6, CF_4.

Pentru desfășurarea reacției se poate folosi un cuptor rotativ.

PF_5 poate reacționa și cu hidrocarburi pentru a da tetrafluoretan. Înainte de regenerare, trifluorura de fosfor rezultată se purifică pentru reintroducerea în reacție.

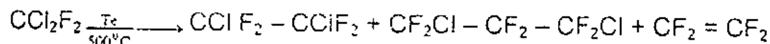
Tetrafluoretena se poate obține prin contactarea unui amestec de fluorură de sodiu sau de potasiu și clor anhidru, în raport molar de 4:1-20:1, cu un exces de cărbune la 2000 °C și la presiuni joase (40 mm Hg), produsele de reacție fiind răcite brusc la 500 °C.

Sinteza industrială a tetrafluoretenei se realizează prin piroliza clordifluormetanului:



$$2CHClF_2 \longrightarrow F_2C = CF_2 + 2HCl$$

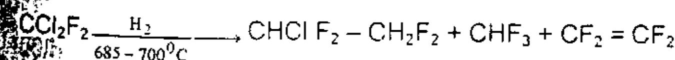
Tetralfuoretena se mai poate obține și plecând de la alți derivați ai metanului, ca diclordifluormetanul, sau tetrafluormetanul. Prin încălzirea diclordifluormetanului la 500 °C, în prezența telurului, se obțin anumite cantități de tetrafluoretenă.



$$CCl_2F_2 \xrightarrow[500^\circ C]{Te} CCl F_2 - CClF_2 + CF_2Cl - CF_2 - CF_2Cl + CF_2 = CF_2$$

produsul rezultat având compoziția: 61,2% tetrafluordicloretan, 22,4% hexafluordiclorpropan și 16,4% tetrafluoretenă.

Prin reducerea la temperaturi înalte a diclordifluormetanului cu hidrogen se formează un amestec complex, care conține 36% difluorclormetan, 19% difluormetan, 14% trifluormetan și circa 13% tetrafluoretenă:



$$CCl_2F_2 \xrightarrow[685-700^\circ C]{H_2} CHCl F_2 - CH_2F_2 + CHF_3 + CF_2 = CF_2$$

Reacția are loc în tub de cuarț sau de platină, în prezență de sită Pt-Rh.

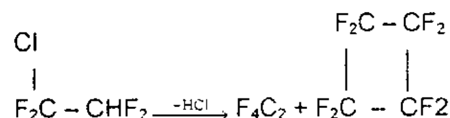
Tetrafluormetanul, obținut ca produs secundar la electroliza aluminiului, se transformă în tetrafluoretenă, prin piroliză la 1500–1700 °C, în prezență de grafit; gazele de reacție trebuie răcite rapid la 500 °C; prin separări și distilări se ating randamente satisfăcătoare. Carbonul necesar reacției

poate fi furnizat de hidrocarburi sau de alți compuși cu carbon ca dician etc., oxid de carbon.

Halogenfluormetanii menționați sunt produși de fluorurare (cu HF în prezența SbCl5, HgF2, HgF etc.) ai clormetanilor; fluorurarea asemănătoare a cloretanilor duce la clorfluoretani, de la care se poate obține tetrafluor-etenă.

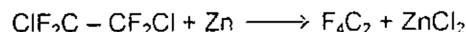
De la clorfloretani, tetrafluoretena se poate obține prin mai multe metode.

1,1,2,2-Tetrafluor-1-cloretanul, prin piroliză la 750 °C, duce la tetrafluoretenă, cu formare și de fluorciclobutani:



$$F_2C(Cl) - CHF_2 \xrightarrow{-HCl} F_4C_2 + F_2C(-CF_2) - CF_2$$

1,1,2,3-Trifluor-1,2-dicloretanul se dehalogenează cu zinc, la presiuni sub 40 atm, în soluție alcoolică, pentru a evita formarea de etenă care apare la presiuni superioare.

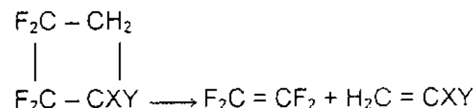


$$ClF_2C - CF_2Cl + Zn \longrightarrow F_4C_2 + ZnCl_2$$

sau se descompune în arc electric.

De la 1,1,2-trifluor-1,2,2-tricloretan, cu o cantitate echimoleculară de hidrogen, peste un catalizator de Co-Cu-MgF_2 la 525 °C, se obține un randament de 60%, pe lângă alți produși.

Prin piroliză unor ciclobutani fluorurați care apar ca produși secundari în diferite reacții de fluorurare, piroliză care se efectuează la temperaturi cuprinse între 750 și 900 °C și o presiune de maximum 50 mm Hg, în tub de cuarț umplut cu inele de cuarț, se formează C_2F_4 în amestec cu alți compuși:

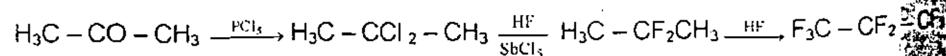


$$F_2C - CH_2 \;|\; F_2C - CXY \longrightarrow F_2C = CF_2 + H_2C = CXY$$

În cazul 1,1,2-2-tetrafluorciclobutanului (X = Y = H) se obține la 800 °C și 1–2 mm Hg, la o conversie de 30%, un amestec de 85% 1,1-difluoretenă, 7,5% tetrafluoretenă și 7,5% etenă.

Datorită creșterii utilizării lor în anumite domenii, s-a perfecționat obținerea perfluoralcanilor, de exemplu prin electrofluorurarea (electroliză în HF anhidru) difluoralcanilor.

Pentru perfluorpropan, succesiunea de reacții este următoarea:

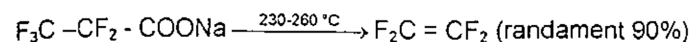


$$H_3C - CO - CH_3 \xrightarrow{PCl_5} H_3C - CCl_2 - CH_3 \xrightarrow[SbCl_5]{HF} H_3C - CF_2CH_3 \xrightarrow{HF} F_3C - CF_2 - CF_3$$

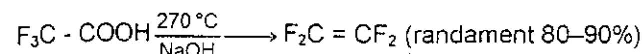
Piroliza perfluorpropanului are loc la 1500 °C, cu răcire rapidă a produșilor de reacție la 400 °C și obținere de tetrafluoretenă și hexafluorpropenă.

Electrolitic, relativ ușor se realizează perfluorurarea acizilor carboxilici la 20 °C, în HF anhidru, la intensități de 50 A și sub tensiuni de 5,2 V.

Prin descompunerea la presiune joasă a sărurilor de sodiu ale acizilor perfluorcarboxilici se formează, de asemenea, tetrafluoretenă:



$$F_3C - CF_2 - COONa \xrightarrow{230\text{-}260\,°C} F_2C = CF_2 \text{ (randament 90\%)}$$



$$F_3C - COOH \xrightarrow[NaOH]{270\,°C} F_2C = CF_2 \text{ (randament 80–90\%)}$$

Reacția are loc în fază de vapori, în curent de azot sau de dioxid de carbon, la 620–650 °C, în tuburi de metal monel sau de sticlă de borosilicat, cu timp de contact de circa 3 s.

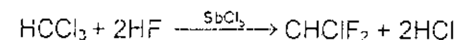
Produsele de reacție se condesează și se distilă.

Metode preparative de laborator. Se recomandă descompunerea termică, a perfluorpropionatului de sodiu, încălzirea trifluoracetatului de sodiu cu hidroxid de sodiu sau piroliza politetrafluoretenei. În ultimul caz, la 600 °C și la o presiune de 41 mm Hg se obține un amestec format din 85,7% tetrafluoretenă și 14,3% hexafluorpropenă. Cu scăderea presiunii crește conținutul în tetrafluoretenă și ajunge, la 5 mm Hg, la 97%. La presiune normală și la temperaturi cuprinse între 450 și 700 °C se obține perfluorizobutenă și hexafluorpropenă, cum și perfluorciclobutan.

Tehnologie

Metoda aplicată pe scară industrială pentru fabricarea tetrafluoretenei este piroliza clordifluormetanului.

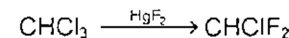
Materia primă, clordifluormetanul, se obține prin fluorurarea cloroformului cu acid fluorhidric anhidru, în prezența $SbCl_5$, sub presiune de 10–30 kgf/cm^2 și la temperaturi de 40–100 °C:



$$HCCl_3 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} CHClF_2 + 2HCl$$

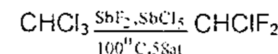
Reacția poate fi condusă și în fază gazoasă, în prezența de cărbune activ, la 300 °C, când se obține un amestec de clordifluormetan și fluordiclormetan.

Un alt procedeu se bazează pe substituția clorului din cloroform cu fluorul din fluorura mercurică:



$$CHCl_3 \xrightarrow{HgF_2} CHClF_2$$

sau cu trifluorură de stibiu, activată printr-un adaos de pentaclorură de stibiu:



$$CHCl_3 \xrightarrow[100\,°C,\,5\,at]{SbF_3,\,SbCl_5} CHClF_2$$

Clordifluormetanul, un gaz cu temperatura de fierbere de –40,8 °C, trebuie să aibă o concentrație de minimum 99,9%, să fie complet anhidru și neutru.

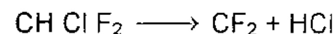
Prin piroliza clordifluormetanului se formează tetrafluoretenă, conform reacției:



$$2\,CHF_2Cl \longrightarrow CF_2 = CF_2 + 2\,HCl$$

Prin reacții secundare se formează o serie omoloagă de combinații clorfluorurate, în special polifluorcloralcani de tipul $H(CF_2)_n.Cl$, unde n = 2...14, cu temperaturi de fierbere cuprinse între –10 și +288 °C. De asemenea, se formează compuși ciclici perfluorurați, între care octafluorciclobutan, care din punct de vedere chimic sunt foarte stabili. În amestecul de piroliză pot fi identificate și combinații cu temperaturi de fierbere mai joase, ca tetrafluormetanul și hexafluorpropena, cât și un număr de șase derivați clorfluorurați ai metilciclopropanului, foarte toxici și relativ instabili.

Se aplică atât formarea tetrafluoretenei, cât și a produșilor secundari, prin scindarea termică a clordifluormetanului cu formare de difluorcarbenă, foarte reactivă, care dimerizează:



$$CH\,Cl\,F_2 \longrightarrow CF_2 + HCl$$

sau se adiționează. Prin dimerizarea tetrafluoretenei se formează și ceilalți compuși secundari.

Desfășurarea reacției este influențată de natura pereților reactorului. Folosind platina ca material de construcție pentru reactor și sita de platină ca umplutură, se asigură obținerea unor randamente de 90% în tetrafluoretenă; argintul determină o mărire a cantității rezultate de acid fluorhidric, care crește și mai mult în cazul folosirii tuburilor de grafit (tabelul 3.5.2).

Tabelul 3.5.2

Efectul materialului de construcție a reactorului

Materialul de construcție	HF separat [% mol]	Randamentul în C_2F_4	
		Recuperare[1] totală [%]	Recuperare reală[2] [%]
Platină	0,5	91	37
Argint	1,0	94	79
Cărbune	3,4	90	76

[1] Calculat pe baza cantității de HCl și HF rezultate.
[2] Tetrafluoretilenă izolată.

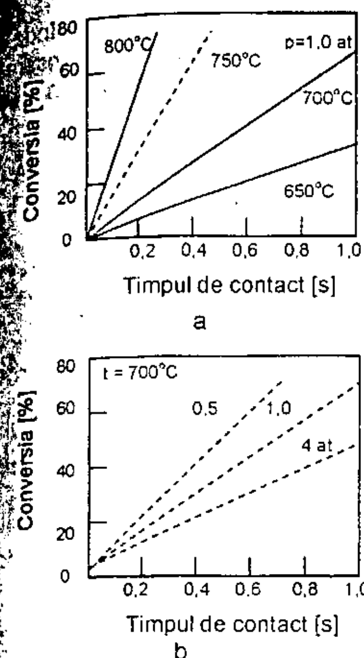


Fig. 3.5.1. Variația conversiei cu timpul de contact: a – la presiune de 1 atm; b – la temperatura de 700 °C.

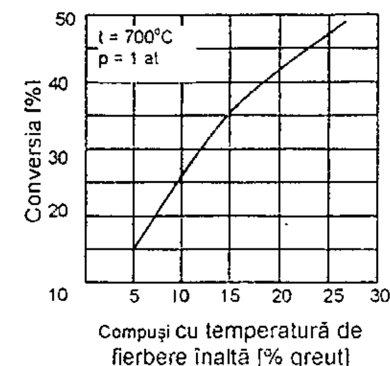


Fig. 3.5.2. Efectul conversiei asupra formării produselor cu temperatură de fierbere înaltă formate la piroliza monoclordifluormetanului.

Datorită sensibilității sporite a grafitului, conversiile clordifluormetanului sunt mai mari (60–70%) decât în cazul folosirii platinei, dar randamentul în tetrafluoretenă scade mult. Deși conversia clordifluormetanului crește cu creșterea temperaturii de reacție și a timpului de contact (fig. 3.5.1), crește în egală măsură și conținutul în produse secundare (fig. 3.5.2 și tabelul 3.5.2).

În intervalul de 650–800 °C, temperatura nu are un efect însemnat asupra randamentului în tetrafluoretenă; acesta are o valoare de 89–93%, la o conversie de 27% (tabelul 3.5.4). Creșterea presiunii are un efect negativ asupra conversiei (tabelul 3.5.5 și fig. 3.5.3).

Efectuarea pirolizei în atmosferă de gaz inert favorizează obținerea unor randamente mai mari.

Timpul de contact optim este de 0,3-0,4 s.

Sinteza tetrafluoretenei comportă urmtăoarea tehnologie de fabricație.

Clordifluormetanul, în prealabil deshidratat, se introduce la presiune normală, în mod continuu, în reactorul format din tuburi de platină, argint sau grafit fixate într-un cuptor cu încălzire electrică funcționând la 650–850 °C

şi la presiune normală. Produsele de reacţie se spală cu alcalii pentru îndepărtarea HCl, se usucă şi se comprimă pentru lichefiere. Prin condensare fracţionată se separă din acest amestec clordifluormetanul nereacţionat şi produşii secundari cu temperatură de fierbere mai înaltă.

Tabelul 3.5.3

Influenţa conversiei (700 °C şi 0,5 atm) asupra randamentului

Conversia [%]	Randamentul în C_2F_4	
	Recuperare totală [1] [%]	Recuperare reală [2] [%]
15	97	82
25	91	87
27	93	83
36	85	82
49	73	67

[1] Calculat pe baza cantităţii HF rezultate.
[2] Tetrafluoretilenă izolată

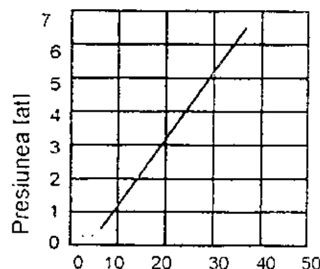


Fig. 3.5.3. Efectul presiunii asupra formării produselor cu temperatură de fierbere înaltă (> –40 °C) în prioliza monoclordifluormetanului.

Tetrafluoretena se purifică prin distilare sub presiune la temperaturi joase. La 3–10 atm şi –50... –45 °C se separă la baza coloanei produşii cu temperatură de fierbere înaltă, distilatul (tetrafluoretenă, clordifluormetan, acid fluorhidric etc.) se spală cu apă şi se redistilă la 4–5 atm şi –5 ... 0 °C. Distilarea la presiune normală şi temperaturi foarte joase poate da un monomer mai pur. În acest caz, vârful coloanei de distilare lucrează la –120 °C, de unde se separă tetrafluoretena de alte circa 20 de substanţe. Se mai poate practica distilarea extractivă cu toluen. Pentru îndepărtarea din monomer a produselor toxice (oxiclorura de carbon, acid fluorhidric), se mai poate efectua o tratare în autoclavă, la 20 °C, cu piridină-piperidină 1:1, urmată de spălare cu acid fosforic.

Tabelul 3.5.4

Influenţa temperaturii asupra randamentului

Temperatura [°C]	Randamentul în C_2F_4	
	Recuperare totală [1] [%]	Recuperare reală [2] [%]
650	89	81
700	93	83
750	92	86
800	91	86

[1] Calculat pe baza cantităţii de HCl şi HF rezultate
[2] Tetrafluoretilenă izolată

Tabelul 3.5.5

Influenţa presiunii (t = 700 °C) asupra randamentului

Presiunea [%]	Conversia [%]	Randamentul în C_2F_4	
		Recuperare totală [1] [%]	Recuperare reală [2] [%]
0,5	50	91	89
1,0	23	94	79
4,0	23	56	56

[1] Calculat pe baza cantităţii de HCl şi HF rezultate
[2] Tetrafluoretilenă izolată

Consumul specific de clordifluormetan variază între 1,6 şi 1,9 kg clordifluormetan/kg tetrafluoretenă.

Separarea tetrafluoretenei din amestecul de gaze conţinând azot sau CO, după unele cercetări, se poate face prin absorbţie cu un lichid (obţinut la piroliza $CHClF_2$), în raport de 5/1 faţă de tetrafluor etenă, la temperaturi cuprinse între –100 şi –30 °C.

Tetrafluoretena pentru polimerizare trebuie să fie complet neutră şi lipsită de impurităţi, ca de exemplu clordifluormetan sau alţi produşi.

Tetrafluoretena se depozitează în rezervoare de presiune, în absenţa oxigenului (maximum 20 ppm la –20 ... 0 °C) şi în prezenţă de stabilizatori ca tri-n-butilamină, mercaptani, terpene, tetralină, tetrahidronaftaline, octenă sau metacrilat de metil, în cantităţi de până la 0,5%. Micşorând conţinutul în oxigen sub 20 ppm monomerul poate fi depozitat la 25 °C, sub presiune, în fază lichidă. Purificarea se efectuează prin fracţionare, la temperatură joasă şi sub presiune, în absenţa oxigenului.

Manipularea nepericuloasă a tetrafluoretenei sub presiune necesită evitarea contactului cu oxigenul, pentru a nu se forma produşi de oxidare. Pentru îndepărtarea oxigenului, monomerul poate fi spălat cu o sare de brom, hidrosulfat alcalin sau o soluţie de β-antrachinon-sulfonat de sodiu. La un conţinut de 0,1% oxigen, tetrafluoretena poate polimeriza spontan, cu explozie.

Prin introducerea oxigenului în mod accidental în rezervoare de tetrafluoretenă lichidă nestabilizată, se pot forma peroxizi, polimeri, sensibili la încălzire şi la şoc, descompunându-se cu explozie.

La presiune şi la temperatură obişnuită, tetrafluoretena este un gaz incolor şi inodor.

Limitele amestecurilor explozive cu oxigenul sunt destul de largi şi variază de la 5 la 90%, la 15 atm.

Bibliografie

[1] I. Velea şi Gh. Ivănuş, *Monomeri de sinteză*, 1989, vol. 1, Editura Tehnică.
[2] · ·, Montreal Protocol – 1987, Wikipedia The free encyclopedia.
[3] · ·, Ozone depletion – Wikipedia The Free encyclopedia
[4] · ·, Kyoto Protocol – 1997, Wikipedia The free encyclopedia.
[5] 5. · ·, Viena Conference – 1985, Wikipedia The free encyclopedia.
[6] S. Miller, *Ethylene and its industrial derivatives*; Ernest Benn Ltd., Londra 1969.
[7] · ·, WO/1990/008755 – Brevet Fabricarea 1, 1, 1, 2 tetrafluor-etanului, 09.08.1990.
[8] · ·, US Patent 547 0442 – *Separarea şi îndepărtarea impurităților din tetrafluoretan*, 28.11.1995.
[9] · ·, *Tetrafluoretena* – Wikipedia The free encyclopedia.

4

ACIZI ŞI DERIVAŢI

4.1. ACRILONITRILUL

Acrilonitrilul (ACN), propennitrilul sau cianura de vinil, cu formula chimică: $CH_2=CH\text{-}C\equiv N$ este folosit pentru fabricarea fibrelor acrilice, copolimerilor acrilonitrilbutadienstiren (ABS) și stirenacrilonitrilului (SAN), cauciucului nitrilic, adiponitrilului și acrilamidei.

Pentru fibrele acrilice, monomerul de bază este desigur acrilonitrilul, care în prealabil fusese utilizat în fabricarea cauciucului Buna-N și ca modificator în producția de polimeri și rășini.

Înainte de 1950, acrilonitrilul s-a obținut din oxid de etenă și acid cianhidric gaz (procedeul german), ulterior procedeul a fost modificat prin trecerea la reacția dintre acetilenă și acid cianhidric (procedeul german în colaborare cu American Cyanamid) și ulterior prin oxidarea propenei cu oxid de azot (DuPont).

După 1950, câteva companii, printre care Sohio (SUA) Distillers (Anglia), Montecatini-Edison (Italia) și OSW (Austria) au dezvoltat procedeul care se aplică și în prezent, amono-oxidarea propenei cu aer și amoniac.

Sohio și Montecatini au folosit procedeul în strat fluidizat, adecvat pentru reacția de amono-oxidare puternic exotermă. Lucrând cu Badger Company, una dintre cele mai experimentate compani în proiectarea reactoarelor care folosesc stratul fluid, Sohio ajunge să comercializeze procedeul începând cu 1960, considerat la vremea respectivă o mare realizare tehnologică, ceea ce a permis companiei Sohio să devină producătorul dominant în SUA și licențiatorul mondial preferat.

Reactivitatea mare a celor două grupe funcționale, dubla legătură și nitrilul fac ca acrilonitrilul să fie folosit la modificarea fibrelor de bumbac prin cianoetirare, la sinteza altor monomeri acrilici precum și pentru numeroase alte sinteze chimice.

Principalii producători de acrilonitril se prezintă tabelul 4.1.1 [3].

România, singurul producător de acrilonitril din Europa Centrală și de Est, a avut o producție proprie de acrilonitril de 100.000 t/an la Arpechim–Pitești, bazată pe procedeul modern Sohio, prin amono oxidarea propenei cu aer și amoniac, producție oprită de OMV, după privatizarea Petrom în 2004, după o funcționare excelentă a instalației din 1970 până în 2006, când instalația de acrilonitril a fost demolată [4].

În anul 1985 producția mondială de acrilonitril a fost de 4 milioane de tone, dintre care jumătate aparțineau SUA (1,1 mil. tone) și Japoniei (0,9 mil. tone).

Tabelul 4.1.1

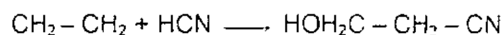
Producători de acrilonitril

Compania	Locaţia	Capacitatea (mii t/an)
Europa		
BASF	Seal Sands, UK	280
BP Koln	Köln, Germania	280
EniChem	Assemini, Italia	85
	Gela, Italia	105
Petkim	Aliaga, Turcia	92
PO Polymir	Novopolotsk, Belarus	72
Repsol YPF	Tarragona, Spania	124
Sabic EuroPetrochemicals	Geleen, Olanda	200
Saratovorgsintez	Saratov, Rusia	150
US		
BP	Green Lake, Texas	440
	Lima, Ohio	182
Cytec Industries	Fortier, Louisiana	227
DuPont	Beaumont, Texas	175
Solutia	Alvin, Texas	490
	Texas City, Texas	335
Sterling	Texas City, Texas	335

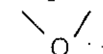
4.1.1. POSIBILITĂŢI DE OBŢINERE

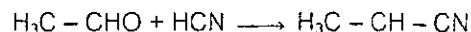
Importanţa acrilonitrilului a determinat elaborarea a numeroase variante de obţinere, dintre care cinci au căpătat aplicare industrială.

Acrilonitrilul se poate obţine din numeroşi compuşi, prin reacţii generale care duc la formarea grupei nitril. Astfel sunt reacţiile etenoxidului sau ale acetaldehidei cu acid cianhidric, care duc la etencianhidrină, respectiv la lactonitril:



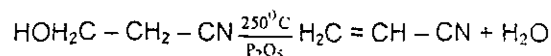
$$CH_2-CH_2 + HCN \longrightarrow HOH_2C-CH_2-CN$$





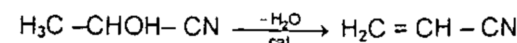
$$H_3C-CHO + HCN \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CN$$

Din etencianhidrină, prin deshidratare în fază lichidă într-un dizolvant inert, în prezenţă de agenţi de deshidratare (de exemplu P_2O_5), la temperatura de 200–350 °C, sau în fază gazoasă în prezenţă de catalizatori Al_2O_3, SiO_2, se obţine acrilonitril:



$$HOH_2C-CH_2-CN \xrightarrow[P_2O_5]{250^0C} H_2C=CH-CN + H_2O$$

Acelaşi produs se obţine prin trecerea simultană a vaporilor de lactonitril şi anhidridă acetică, la 300–600 °C, peste un catalizator:



$$H_3C-CHOH-CN \xrightarrow[cat]{-H_2O} H_2C=CH-CN$$

Deshidratarea s-a realizat prin încălzire cu pulberi metalice sau prin distilare în prezenţă de săruri ca: $NaHSO_4$, $MgSO_4$, CaO, în mediu inert, cu temperatura de fierbere înaltă, obţinîndu-se un randament de 60-75%.

Catalizatorii uzuali de deshidratare în fază gazoasă sunt gelul de silice Al_2O_3.

Un alt grup de reacţii prin care se formează acrilonitrilul îl constituie reacţiile de dehidrogenare a aminelor primare.

4.1.2. TEHNOLOGIE

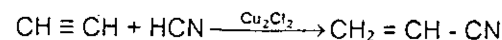
Posibilităţile multiple de obţinere a acrilonitrilului au dus la industrializarea mai multor sinteze, pentru fiecare existând diferite variante.

În schema următoare sunt prezentate căile industrializate. Iniţial grupa nitril a fost introdusă în molecula de acrilonitril preformată, sub formă de acid cianhidric, sintetizat preliminar din metan, amoniac şi oxigen. Grupa vinil provenea dintr-un compus care trebuia sintetizat separat (etenoxid, acetaldehidă). Aceste procedee au fost înlocuite de adiţia directă a acidului cianhidric la acetilenă, superioară din punct de vedere economic, chiar dacă intermediarii procedeelor anterioare se obţin prin metode moderne, aşa cum rezultă din schema următoare [2].

Dintre procedeele în care pe catena propenei se transformă grupa metil în cian, varianta care foloseşte reacţia oxidului de azot cu propena este inferioară sintezei directe a acrilonitrilului din propenă, amoniac şi oxigen, într-o singură fază, folosind o materie primă mai ieftină.

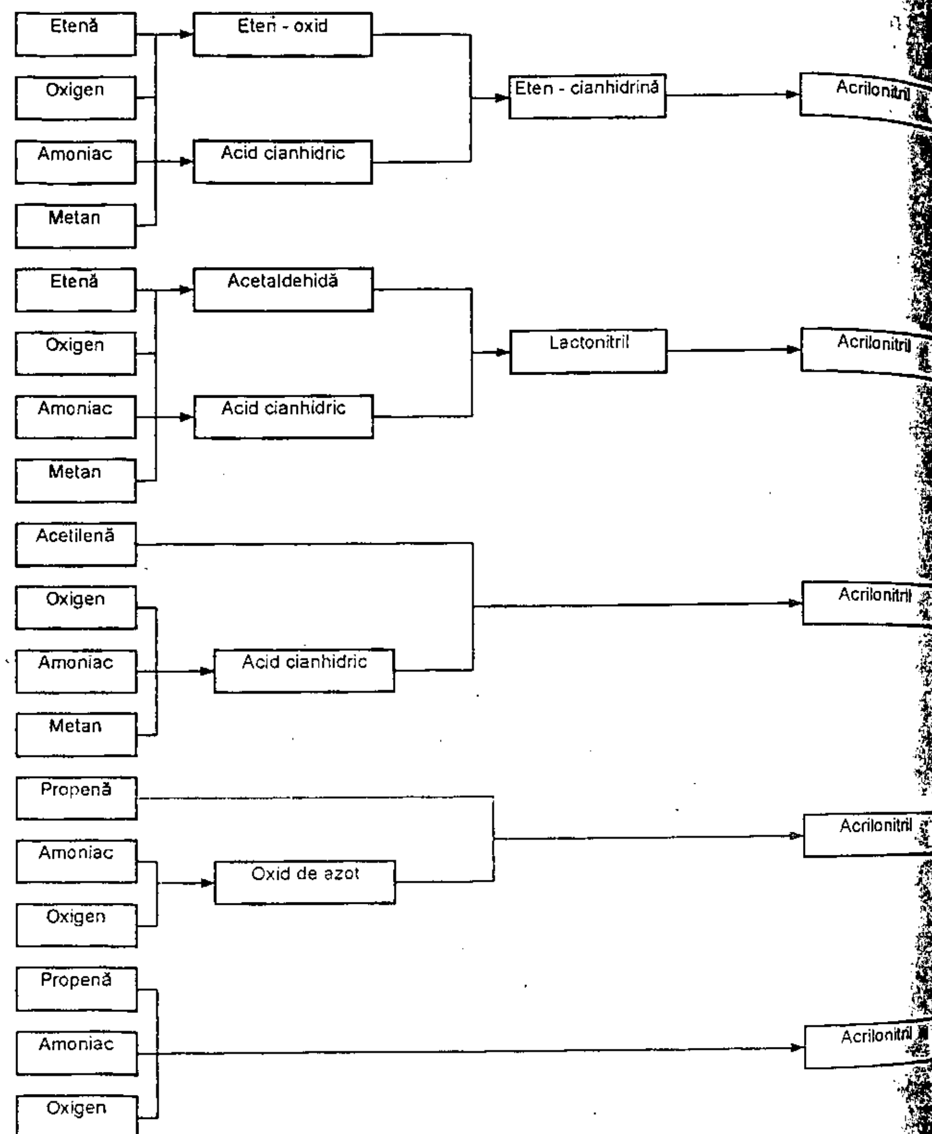
În cele ce urmează se descriu mai pe larg procedeele pe bază de acetilenă şi amonoliză oxidativă a propenei, dintre care ultimul prezintă importanţă industrială majoră.

Obţinerea acrilonitrilului din acetilenă şi acid cianhidric. Aplicat în industrie din anul 1942, acest procedeu a fost, până în 1960, cel mai important în fabricarea acrilonitrilului, după care a fost apoi abandonat, treptat. Reacţia se execută în fază lichidă, în prezenţa catalizatorului Nieuwland (soluţie apoasă de $Cu_2Cl_2 + NH_4Cl$) conform schemei:



$$CH \equiv CH + HCN \xrightarrow{Cu_2Cl_2} CH_2=CH-CN$$

Posibilități de obținere a acrilonitrilului

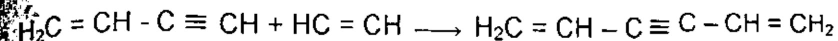


Reacția principală este însoțită de o serie de reacții secundare. Astfel, două molecule de acetilenă se adiționează în condițiile reacției, dând vinilacetilena:



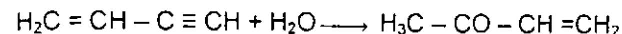
$$CH \equiv CH + HC \equiv CH \longrightarrow CH_2 = CH - C \equiv CH$$

care, prin adiție încă a unei molecule de acetilenă, dă divinilacetilenă:



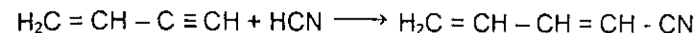
$$H_2C = CH - C \equiv CH + HC = CH \longrightarrow H_2C = CH - C \equiv C - CH = CH_2$$

Monovinilacetilena poate reacționa cu apă sau cu acid cianhidric dând metilvinilcetonă:



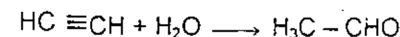
$$H_2C = CH - C \equiv CH + H_2O \longrightarrow H_3C - CO - CH = CH_2$$

respectiv 1-cianbutadiena:



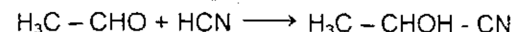
$$H_2C = CH - C \equiv CH + HCN \longrightarrow H_2C = CH - CH = CH - CN$$

O altă reacție secundară este hidratarea acetilenei cu formarea acetaldehidei:



$$HC \equiv CH + H_2O \longrightarrow H_3C - CHO$$

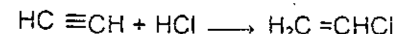
care poate reacționa la rândul ei cu acid cianhidric, formând lactonitril:



$$H_3C - CHO + HCN \longrightarrow H_3C - CHOH - CN$$

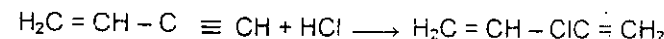
Alte produse secundare, care se mai formează în acest proces, sunt:

- clorura de vinil prin adiție de acid clorhidric (din compoziția catalizatorului) la acetilenă:



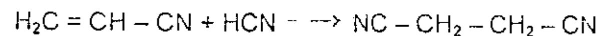
$$HC \equiv CH + HCl \longrightarrow H_2C = CHCl$$

- cloropren prin adiție de acid clorhidric la vinilacetilenă:



$$H_2C = CH - C \equiv CH + HCl \longrightarrow H_2C = CH - ClC = CH_2$$

- dinitrilul acidului succinic prin adiția unei molecule de acid cianhidric la acrilonitril format:



$$H_2C = CH - CN + HCN \longrightarrow NC - CH_2 - CH_2 - CN$$

Întreg ansamblul de reacții este catalizat de clorura cuproasă.

Ordinele de mărime asemănătoare impun folosirea unor catalizatori selectivi. Catalizatorul Nieuwland catalizează ambele reacții; acidul cianhidric fiind mai solubil, se creează raporturi de concentrații favorabile formării acrilonitrilului, dar formarea vinilacetilenei nu poate fi complet împiedicată.

Mecanismul reacției este asemănător celui de la sinteza vinilacetilenei. Se presupune formarea din acid cianhidric și clorură cuproasă a cianurii cuproase, componentă activă a sistemului catalitic, viteza de reacție depinzând de concentrația de acid cianhidric în fază lichidă de catalizator sau de concentrațiile echivalente de CuCN și HCl.

Catalizatorul. Se folosește sistemul catalitic Nieuwland, respectiv soluția apoasă de Cu_2Cl_2 și NH_4Cl, saturată la 40 °C, care se menține la pH 3,5 prin adăugare de acid clorhidric, pentru a obține o conversie mai bună [5]. Soluția catalitică are densitatea 1,55–1,6 și conține 65–68%

substanțe solide. Rolul clorurii de amoniu este de a mări solubilitatea clorurii cuproase. În loc de clorură de amoniu se pot folosi cloruri alcaline. Compozițiii tipice ale soluției catalitice, în % gr., sunt următoarele:

I		II	
Clorură cuproasă	39,4	Clorură cuproasă	40,0
Clorură de amoniu	22,5	Clorură de potasiu	15,9
Apă	34,6	Clorură de sodiu	7,8
Cupru (șpan)	2,0	Cianură potasiu	3,5
Acid clorhidric	1,5	Apă	31,8
		Acid clorhidric	1,0

Acidul clorhidric se îndepărtează continuu din soluția de catalizator fie sub formă de produși secundari clorurați, fie prin oxidarea sărurilor cuproase la săruri cuprice, datorită urmelor de oxigen. Se urmărește menținerea *p*H-ului, prin adăugare intermitentă de acid clorhidric 37%, 5,5–8 l/m^3 catalizator.

O problemă importantă în fabricarea acrilonitrilului, după procedeul descris, o constituie necesitatea regenerării soluției catalitice, a cărei activitate scade destul de repede prin formarea de rășini (polimeri) provocate în special de divinilacetilena formată și compuși nedoriți. Durata medie de utilizare a soluției este de circa 600 h, putând ajunge și la 4–6 săptămâni, în funcție de puritatea acetilenei și de regimul de operare.

Regenerarea se poate efectua prin precipitarea cuprului cu zinc metalic și transformarea lui în clorură cuproasă, sau polimerul poate fi precipitat prin diluarea soluției epuizate de catalizator; după filtrarea polimerului se precipită și sărurile cuproase, care se utilizează pentru prepararea unei noi soluții catalitice.

Se mai aplică cristalizarea și calcinarea sării de cupru, precipitarea clorurii cuproase cu acid clorhidric și soluție diluată de dioxid de sulf, îndepărtarea impurităților organice prin încălzirea reziduului soluției catalitice la circa 200 °C în atmosferă oxidantă.

Condiții de reacție. Acetilena și acidul cianhidric se iau in raportul molar 10:1 – 16:1. Acetilena se diluează în prealabil cu azot în raportul 1:1. Excesul mare de acetilenă este necesar deoarece acidul cianhidric deplasează acetilena în complexul ei cu clorură cuproasă. La aceste raporturi molare, conversia acidului cianhidric este cantitativă, iar a acetilenei de 10–15%.

Temperatura de reacție este de 80–90 °C, iar presiunea în reactor de circa 2 atm. Temperatura indicată este determinată de necesitatea desorbției cât mai rapide a acrilonitrilului din amestecul de reacție, de evitarea acumulării de produse secundare, a cristalizării componentelor catalizatorului și de asigurarea unei viteze de reacție satisfăcătoare.

La temperaturi mai înalte desorbția acidului cianhidric este prea rapidă și se înregistrează pierderi prea mari de apă din sistemul catalitic. Temperatura se menține prin injectare de abur.

Schema unei instalații industriale pentru obținerea acrilonitrilului din acetilenă și acid cianhidric este reprezentată în fig. 4.1.1.

Reactoarele sunt de tipul celor folosite la sinteza vinilacetilenei și cloroprenului, cu barbotarea gazului (acetilenă + azot) în soluția de catalizator urmărindu-se o agitare cât mai energică a mediului lichid. Spre deosebire de reactoarele folosite în producția cloroprenului, la care se efectuează recircularea exterioară a catalizatorului, la sinteza acrilonitrilului prin injectarea acetilenei se obține o recirculare interioară.

Reactorul format dintr-un vas de oțel, este protejat la interior cu un strat de cauciuc acoperit cu trei straturi de cărămizi antiacide. Unul din aparatele industriale are 1,68 m diametru și 7,5 m înălțime și conține 11 m^3 soluție de catalizator pe circa 2/3 din înălțime. În interior sunt dispuse trei țevi, deschise la ambele capete, fiecare de 5,46 m lungime și 0,4 m diametru, în care este injectat gazul, provocând astfel recircularea catalizatorului. Acidul cianhidric se introduce sub formă de soluție de 90% în apă, la 2,5 m de la bază.

Alt tip de reactor constă dintr-o coloană cu trei secțiuni; în cea inferioară, în care se găsește cea mai mare parte a catalizatorului, se introduc acid cianhidric și acetilenă în raport 1:1; în secțiunea intermediară se introduc noi cantități de acetilenă pentru atingerea raportului 1:10, iar în cea superioară se separă produsele de reacție volatile de soluția de catalizator care se recirculă.

S-a utilizat și un reactor cu umplutură udată de soluția de catalizator, care circulă în contracurent cu gazul. Se obține o productivitate de circa 25 kg acrilonitril/m^3 soluție • h, scăzând în timp pînă la 9 kg/m3 soluție • h, când operația nemaifiind economică se descarcă catalizatorul pentru regenerare.

În reactor se introduce acetilenă proaspătă, împreună cu acetilenă de recirculare și acid cianhidric lichid. Se dozează continuu și acidul clorhidric pentru completarea pierderilor prin antrenare sau sub formă de clorură de amoniu, astfel încât *p*H-ul mediului de reacție să rămână constant. Apa antrenată de acetilena nereacționată se completează sub formă de apă și de abur, urmărindu-se menținerea regimului termic al reactorului între 70 și 90 °C, cu circa 20–40 °C peste temperatura de cristalizare a soluției de catalizator.

Gazele de reacție sunt trimise la un sistem de două coloane de absorbție, dispuse în serie, în care se reține acrilonitrilul, însoțit de unele produse secundare, sub formă de soluție 2% în apă. Gazele neabsorbite formate în principal din acetilenă, dar care conțin și diacetilenă, monovinilacetilenă, dioxid de carbon și azot sunt recirculate la reactor, eventual după ce au trecut prin sistemul de purificare al instalației de acetilenă.

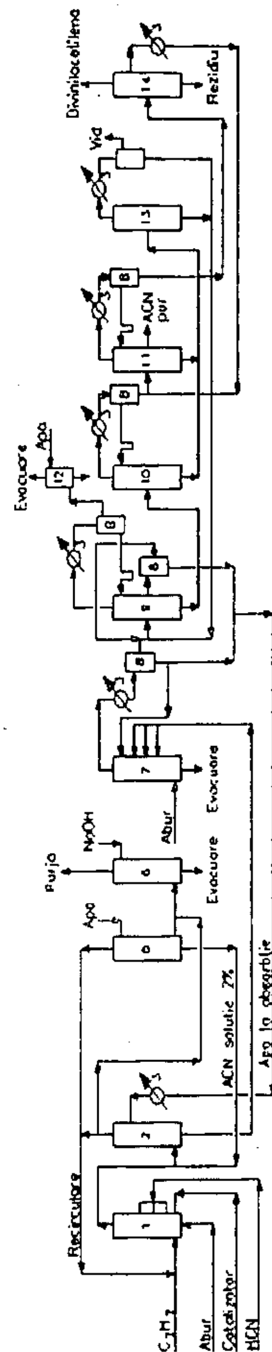


Fig. 4.1.1. Schema instalației de obținere a acrilonitrilului din acetilenă și acid cianhidric:
1 – reactor; 2 – coloane pentru absorbția acidului cianhidric; 3 – schimbătoare de căldură; 4 – coloană pentru spălarea acetilenei; 5, 6 – coloane pentru îndepărtarea dioxidului de carbon; 7 – evaporator pentru soluția de acrilonitril; 8 – separatoare de faze; 9, 10, 11 – coloane pentru rectificarea acrilonitrilului; 12 – coloană de spălare; 13 – coloană de distilare în film; 14 – coloană pentru recuperarea acrilonitrilului.

Deoarece gazul de recirculare se îmbogățește în dioxid de carbon și azot, apărute ca rezultat al unor reacții secundare, trebuie purjat continuu, pentru menținerea unui nivel constant al acestor impurități. În acest scop, 10% din gazul de recirculare se spală cu apă, reținându-se acetilenă și dioxidul de carbon, iar azotul se trimite în atmosferă. Amestecul acetilena dioxid de carbon, desorbit din apă, este spălat cu dioxid de sodiu pentru reținerea dioxidului de carbon. Soluția apoasă cu acetilenă este folosită la absorbția acrilonitrilului.

Acrilonitrilul brut conține circa 2% vinilacetilenă, 2–3% divinilacetilenă, 3–5% acetaldehidă, 2–3% lactonitril și 3–5% etan și butenă.

Soluția apoasă de acrilonitril 2% este desorbită cu abur direct într-o coloană cu umplutură, prin vârful căreia se separă un azeotrop (12% apă, 88% acrilonitril), la 71,5 °C. Pe la baza coloanei se elimină odată cu apa și produsele secundare cu temperatură de fierbere mai înaltă: cianbutadienă și lactonitril, cu urme de acid cianhidric. Azeotropul se condensează, faza organică trece la distilare, iar cea apoasă se recirculă la absorbția acrilonitrilului.

Separarea și purificarea acrilonitrilului au loc într-un sistem de trei coloane de distilare care funcționează continuu. Pentru recuperare se folosesc două coloane suplimentare.

În prima coloană se elimină lateral apa sub formă de azeotrop cu acrilonitrilul; după separarea fazelor, acrilonitrilul se recirculă în coloană, iar apa se trimite la absorbția acrilonitrilului. Produsul de vârf al coloanei conține, pe lângă acrilonitril, impuritățile cu temperaturi de fierbere mai joase: acetilenă, monovinilacetilenă, acetaldehidă, clorură de vinil, acid cianhidric.

După condensare, reziduul se trece în a doua coloană, care lucrează la o presiune reziduală de 150 mm Hg, astfel încât la baza coloanei menținută la 35 °C, lactonitrilul să nu se descompună în acid cianhidric și acetaldehidă. Produsul de vârf, constituit din acrilonitril și divinilacetilenă, este trecut la cea de-a treia coloană; din reziduu se recuperează acrilonitrilul, prin evaporare într-o coloană de distilare în film, care lucrează la 150 mm Hg.

Acrilontirilul pur rezultă ca produs lateral al celei de-a treia coloane. Pe la vârful coloanei iese un amestec azeotrop format din 63% acrilonitril și 37% divinilacetilenă, cu temperatură de fierbere de 73,5 °C, din care acrilontrilul se recuperează într-o coloană discontinuă, lucrând sub vid, dar fiind impurificat se recirculă la cea de-a treia coloană.

Sinteza bazată pe acetilenă prezintă două probleme importante: folosirea de materii prime scumpe și dificultăți la purificarea acrilonitrilului.

Toate reacțiile secundare descrise consumă acetilenă și acid cianhidric, micșorând randamentul procesului și impurificând acrilonitrilul obținut. Randamentul total în acrilonitril nu depășește, în general, 80% față de acetilenă și 85% față de acid cianhidric. Se indică totuși și randamente de 80–85% față de acetilenă și 90–95% față de acid cianhidric.

O parte dintre compușii formați polimerizează ușor, formând rășini și săruri, care dezactivează catalizatorul; viteza de formare a acestora variază cu puritatea reactanților, cu viteza de alimentare, cu aciditatea catalizatorului și cu alți factori Deosebit de supărătoare, dintre impuritățile menționate, este vinilacetilena, care polimerizează foarte ușor, inițiind și polimerizarea acrilonitrilului; ea se îndepărtează foarte greu la purificarea monomerului brut, iar prezența ei în monomer determină o calitate inferioară a poliacrilonitrilului. De aceea, se urmărește să se reducă la minimum reacțiile secundare, adăugând la soluția de catalizator diferite săruri, ca de exemplu: $HgCl_2$, $ZnCl_2$ sau oxizi, cum și prin menținerea pH-ului soluției catalitice la valoarea optimă. Este importantă reducerea la maximum a conținutului în vinilacetilenă al gazelor recirculate pentru a controla formarea divinilacetilenei, care prezintă pericolul provocării exploziilor.

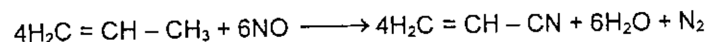
Ca posibilități de purificare s-au mai indicat eliminarea impurităților nesaturate prezente în gazele de reacție, prin spălarea lor cu o soluție de clor în apă, reacția acetaldehidei cu acidul cianhidric, separarea nitrilului acidului lactic format prin distilare sau contactare cu o soluție apoasă de săruri de cupru sau de zinc.

La separarea acrilonitrilului prin extracție cu apă, la separarea sa de apă și la rectificările ulterioare, reziduurile – conținând divinilacetilenă – trebuie evacuate după dizolvare în hidrocarburi.

Reacția poate fi efectuată și în fază de vapori, în prezență de catalizatori formați din cianuri sau din alte săruri alcaline pe suport, la temperaturi de 520–580 °C.

Obținerea acrilonitrilului din propenă și oxid de azot

Procedeul se bazează pe reacția:



$$4H_2C = CH - CH_3 + 6NO \longrightarrow 4H_2C = CH - CN + 6H_2O + N_2$$

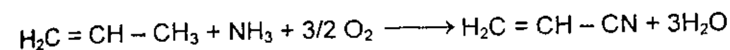
Gazele de oxidare a amoniacului, care conțin circa 15% NO și 83–84% N_2, reacționează cu un exces de propenă la 400–700 °C, în prezența de catalizatori care conțin plumb (sub formă de titanat, zirconat, stanat). Un amestec tipic de reactanți conține 4% NO, 12% propenă și 84% gaze inerte, azot și propan; după reacție, se îndepărtează acrilonitrilul prin absorbție în apă.

Din gazele reziduale se îndepărtează o parte din gazul inert pentru a putea fi recirculat.

Alt catalizator este argintul depus pe gel de silice la temperatura de 460–600 °C, eventual cu adaos de oxid de calciu ca promotor activ, la 420–460 °C. Procedeul (aparținând firmei Dupont) a constituit o variantă preliminară de folosire a propenei ca materie primă. Deși a fost industrializat, procedeul nu s-a extins.

Obținerea acrilonitrilului din propenă, amoniac și oxigen

Reacția care stă la baza unor importante procedee industriale, diferind între ele, în general, prin catalizatorul utilizat, este următoarea:

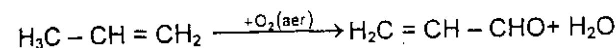


$$H_2C = CH - CH_3 + NH_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow H_2C = CH - CN + 3H_2O$$

$$\Delta H = -123\ \text{kcal/mol}\ (515\ \text{kJ/mol})$$

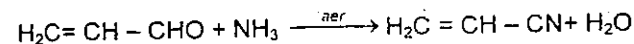
Inițial, reacția a fost realizată în două faze:

- oxidarea cu aer a propenei la acroleină:



$$H_3C - CH = CH_2 \xrightarrow{+O_2(aer)} H_2C = CH - CHO + H_2O$$

- reacția acroleinei cu amoniac în prezență de aer, cu formarea acrilonitrilului:



$$H_2C = CH - CHO + NH_3 \xrightarrow{aer} H_2C = CH - CN + H_2O$$

Prima fază poate fi realizată printr-unul din procedeele aplicate pentru fabricarea acroleinei, de exemplu prin oxidarea în fază de vapori pe catalizator de cupru.

Pentru faza a doua se folosesc catalizatori pe bază de molibden, cele mai bune rezultate fiind obținute cu MoO_3 pe suport de alumină modificată. Reacția are loc la 380 – 450 °C, pe catalizator MoO_3 pe suport de Al_2O_3 [6].

S-a mai brevetat și un catalizator de Sn–Sb în raportul Sn: Sb de 3:1 [7].

La un exces de oxigen, viteza de formare a acrilonitrilului depinde de presiunea parțială a amoniacului, când acroleina este în exces, și de presiunea parțială a acroleinei, când amoniacul este în exces.

La presiuni parțiale mici ale amoniacului și acroleinei, reacția este independentă de concentrația oxigenului, dacă acesta se găsește într-un exces de circa 10% mol; la concentrații mai mici, dependența este aproximativ de ordinul întâi.

Se propune un mecanism de reacție în care acroleina formează cu amoniacul un aduct echimolecular, care este apoi oxidat la acrilonitril. Prima reacție este rapidă, iar a doua lentă și determină viteza întregului proces. Aductul nu a fost izolat.

În figura 4.1.2 este reprezentată variaţia randamentului acrilonitrilului în raport cu acroleina, în funcţie de timpul de contact. Catalizatorul folosit a fost 23% acid molibdenic pe alumină, la temperatura de 380 °C. Curba devine asimptotă de la timpul de contact 0,4–0,5 s, la un randament de circa 78% faţă de carbon.

Ca produse secundare ale reacţiei se formează dioxid de carbon şi acid cianhidric; pe măsura folosirii catalizatorului, formarea acrilonitrilului practic încetează şi conversia la acrilonitril ajunge la 90%.

Purificarea acrilonitrilului este complicată, produsul brut conţinând acroleina, care poate da cianhidrină. Se folosesc rectificări repetate prin care se obţine un produs de puritate necesară.

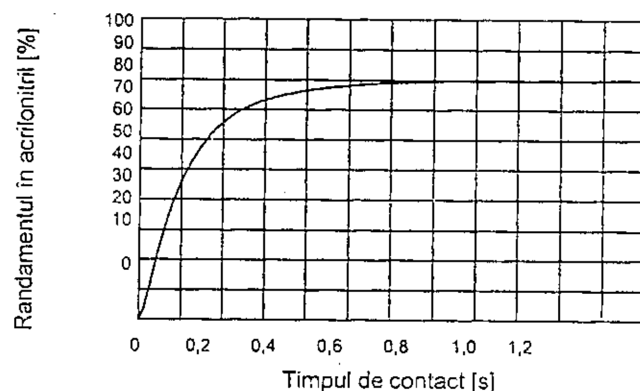
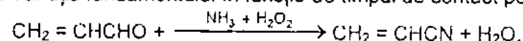
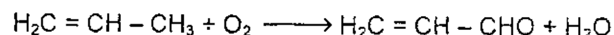


Fig. 4.1.2. Variaţia randamentului în funcţie de timpul de contact pentru recţia:

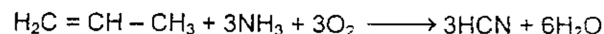


$$CH_2 = CHCHO + \xrightarrow{NH_3 + H_2O_2} CH_2 = CHCN + H_2O.$$

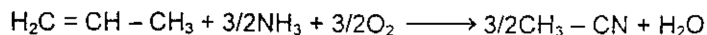
Fiind realizat în două trepte, cu izolarea intermediară a acroleinei toxice, ducând la un produs cu dificultăţi de purificare, procedeul – deşi superior celui bazat pe acetilenă – a fost înlocuit cu procedeul de amonoliză oxidativă directă, într-o singură fază, a propenei la acrilonitril. Reacţia principală este însoţită de următoarele reacţii paralele mai importante:



$$H_2C = CH - CH_3 + O_2 \longrightarrow H_2C = CH - CHO + H_2O$$



$$H_2C = CH - CH_3 + 3NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 3HCN + 6H_2O$$



$$H_2C = CH - CH_3 + 3/2NH_3 + 3/2O_2 \longrightarrow 3/2CH_3 - CN + H_2O$$



$$H_2C = CH - CH_3 + 3O_2 \longrightarrow 3CO + 3H_2O$$

Cinetica şi mecanismul reacţiei

Viteza de reacţie depinde de concentraţia propenei (fig. 4.1.3):

$$r = kc_{C_3H_6}$$

unde: k este constanta de viteză; c - concentraţia propenei.

În intervalul de temperatură de 350–475 °C, dependenţa constantei de viteză de temperatură (pentru un catalizator pe bază de amestec de oxizi) este ilustrată în figura 4.1.4 şi conduce la o energie de activare de 21 kcal/mol (88 kJ/mol).

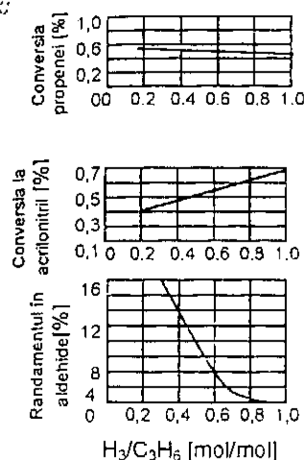


Fig. 4.1.3. Influenţa raportului NH_3/C_3H_6 asupra unor caracteristici ale reacţiei ($C_3H_3 : O_2 : H_2O$ = 1: 1,5 : 1; 450°C; 2 s).

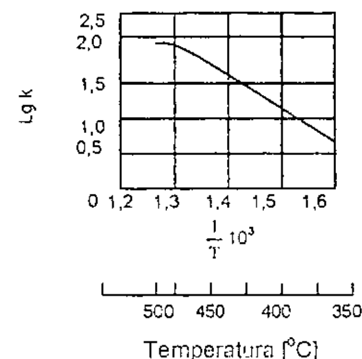
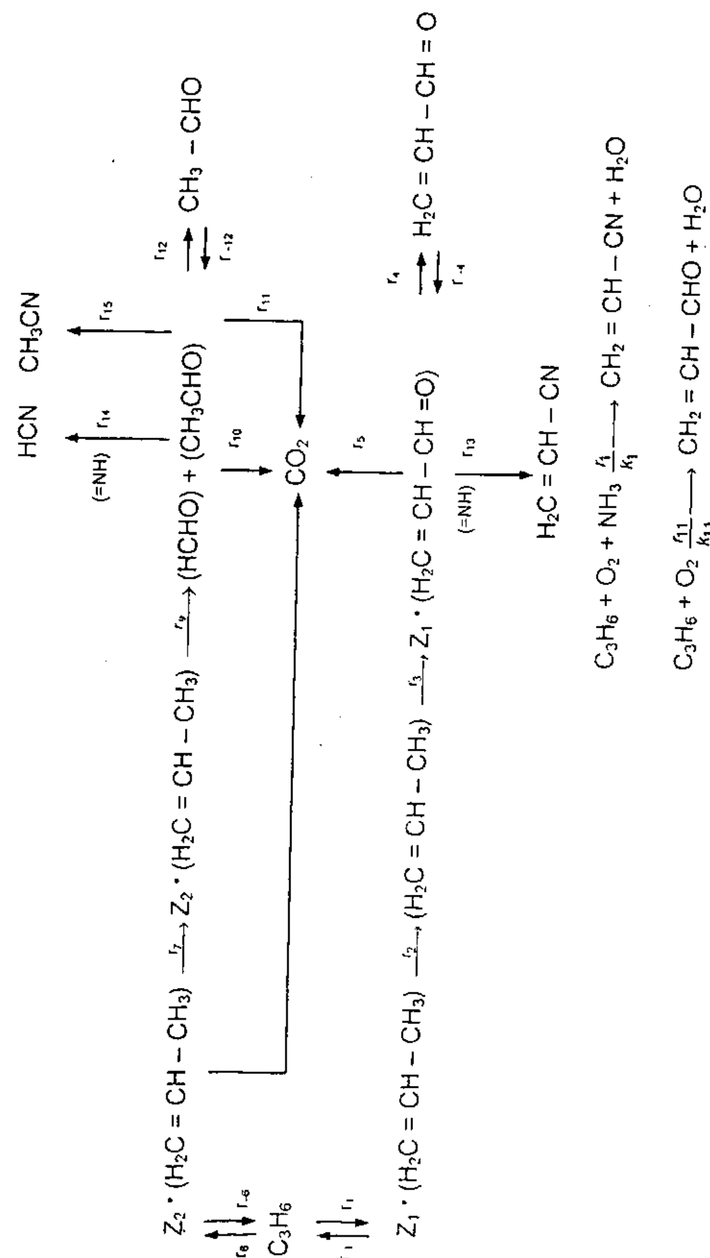


Fig. 4.1.4. Dependenţa constantei de viteză a reacţiei de temperatură ($C_3H_6 : NH_3 : H_2O$ = 1 : 1: 1; 2 s)

Relaţia menţionată este valabilă la presiuni parţiale ale oxigenului de minimu 0,03 atm.

Atât reacţia globală de formare a acrilonitrilului cât şi reacţia de oxidare a propenei la acroleină decurg prin aceeaşi cinetică de ordinul faţă de propenă şi nulă faţă de oxigen la $P_{O_2} > P_{O_2 min}$.

Ţinând seama de comportarea propenei pe catalizator, schema reacţiilor care au loc în cazul amonolizei oxidative este următoarea, în care speciile adsorbite sunt formulate între paranteze:

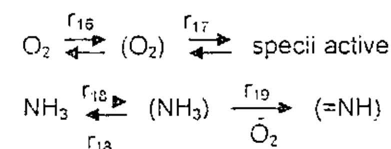


Cele două reacţii concurente, oxidarea la acroleină şi amonoliza oxidativă, decurg pe centrele Z_1 pe care are loc adsorbţia propenei cu ruperea dublei legături, ducând la formarea prin ruperea unei legături C–H din grupa metil la radicali alilici adsorbţi după schema:

$$H_2C = CH - CH_3 \rightleftarrows \underbrace{\underset{S_1}{H_2C{=}CH{-}CH_2} \ldots \underset{S_2}{H}}_{Z_2} \longrightarrow \underset{S_1}{H_2C\text{-}CH\text{-}CH_2} + \underset{S_2}{H}$$

cu formare de complecşi π (S_1 este zona centrului activ care acceptă radicalul alilic, iar S_2 zona care acceptă hidrogenul). Pe centrele Z_2 are loc ruperea dublei legături, ducând la formarea de produse secundare.

Ceilalţi reactanţi, amoniac şi oxigen, reacţionează după schemele:



$$O_2 \underset{}{\overset{r_{16}}{\rightleftarrows}} (O_2) \overset{r_{17}}{\rightleftarrows} \text{specii active}$$

$$NH_3 \underset{r_{18}}{\overset{r_{18}}{\rightleftarrows}} (NH_3) \xrightarrow[O_2]{r_{19}} (=NH)$$

explicând apariţia produselor finale de reacţie.

După această schemă, viteza globală a reacţiei r, de transformare a propenei, este:

$$r = r_2 + r_7 + r_8$$

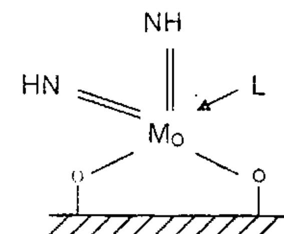
Viteza reacţiei de formare a acroleinei este:

$$r_{11} = \left(\frac{k_1}{1 + \lambda_2 P_{C_3H_4O}} + K_{11} \right) P_{C_3H_6}$$

în care:

$$K_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad K_{11} = \frac{k_6 (k_7 - k_3)}{k_{-5} - k_7 + k_3} \quad \lambda = \frac{k_{-4}}{k_4 + k_5}$$

Pe baza studiilor efectuate în sisteme eterogene, centrele active în amonoxidarea propenei au structura prezentată mai jos:



În diferitele centre ale complexului catalitic, grupul coordinativ L poate să reprezinte radicalul alil, amoniac sau apă.

În condițiile amonolizei oxidative, gradul de acoperire al centrelor active (cationi de molibden) cu radicali NH • θ_{NH}, este dat de relația:

$$\theta_{NH} = \frac{k_{18}}{k_{19}} P_{NH_3} \left(1 - \frac{k_{18}}{k_{19}} P_{NH_3}\right)^{-1}$$

Din datele cinetice, rezultă că la $P_{NH_3} > \left(P_{NH_3\ min}\right)$, $\theta_{NH} \approx 1$, iar

$$k_{-4} P_{C_3H_4O} \ll K_{13} \theta_{NH}$$

arătând formarea preferințială a acrilonitrilului.

Viteza globală pentru reacția de amonoliză oxidativă capătă forma:

$$r = \left(k_1 + K_{11}\right) P_{C_3H_6} = K_{111} P_{C_3H_6}$$

Viteza de formare a acrilonitrilului este:

$$r(\text{acrilonitril}) = k_{13} \left[\frac{k_1 k_2 P_{C_3H_6}}{\left(k_{-1} + k_2\right)\left(k_4 + k_5 + k_{13}\theta_{NH}\right)} + \frac{k_4 P_{C_3H_4O}}{k_4 + k_5 + k_{13}\theta_{NH}} \right]$$

În condițiile menționate:

$$r(\text{acrilonitril}) = \frac{k_1 k_2 k_{13} P_{C_3H_6}}{\left(k_{-1} + k_2\right)\left(k_4 + k_5 + k_{13}\right)} = K_{111} P_{C_3H_6}$$

confirmându-se observațiile experimentale.

Catalizatorul. Date mai complete au fost prezentate pentru sistemul (Bi_2O_3) — $(MoO_3)_y$; Acest sistem formează trei compuși diferiți, cu faze distincte:



$$\alpha - Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3;\ \beta - Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3;\ \gamma - Bi_2O_3 \cdot MoO_3$$

Activitatea maximă corespunde fazei β, la raport atomic Bi:Mo 1:1. Oxidul de bismut singur nu catalizează reacția, iar MoO_3 are o selectivitate redusă.

În literatura de brevete se dau numeroase informații asupra creșterii activității catalitice prin adaosuri de PO_4^{3-} de BO_3^{3-}, de oxizi de metale alcaline [1].

Adăugarea de CaO, Li_2O, BaO determină trecerea fazei β în α (la 0,2 – 2% atomi); ionii de Cl^-, SO_4^{2-} nu modifică rețeaua cristalină. În tabelul 4.1.2 se dau constantele de viteză la formarea acrilonitrilului la 440 și 480 °C, pe catalizatori cu diferite adaosuri.Introducerea de Al, Fe, Co, Cu, nu influențează activitatea catalizatorului.

Tabelul 4.1.2

Influența adaosurilor asupra activității catalitice a molibdatului de bismut

Adaosul	Constanta de viteză k [$min^{-1} \bullet m^{-2} \bullet 10^{-2}$]						Slectivitatea [%]	
	Acrilonitril		Dioxid de carbon		HCN			
	440 °C	480 °C	440 °C	480 °C	440 °C	480 °C	440 °C	480 °C
–	9,2	15,0	1,4	3,0	0,3	2,2	84,0	75,0
K_2O	3,8	6,0	1,2	1,4	0,2	1,1	64,0	71,0
Li_2O	4,0	6,2	1,4	1,6	0,3	1,2	69,0	68,0
BaO	3,6	6,1	1,4	1,8	0,5	1,5	66,0	67,0
Al_2O_3	9,2	13,6	1,4	2,9	0,3	1,2	84,0	77,0
Fe_2O_3	8,5	13,0	1,0	2,9	0,5	1,2	83,0	77,0
Co_2O_3	7,0	13,6	1,4	2,2	0,5	0,9	79,0	80,0
NiO	–	12,5	–	2,7	–	0,9	–	75,0
CuO	8,2	15,5	1,0	2,9	0,2	1,2	86,0	78,0
SO_4^{2-}	8,2	14,0	1,1	2,6	0,2	0,7	86,0	82,0
PO_4^{3-}	6,3	13,0	1,2	2,5	0,6	1,5	78,0	77,0
Cl^-	10,3	16,5	0,6	1,1	0,4	0,9	91,0	89,0

În tabelul 4.1.3 se dau energiile de activare și factorul preexponențial iar pentru formarea acrilonitrilului, a dioxidului de carbon și a acidului cianhidric în prezență de diferite adaosuri.

Tabelul 4.1.3

Energia de activare și logaritmul factorului preexponențial al reacției de amonoliză oxtdativă a propenei pe molibdat de bismut cu diferite adaosuri

Componentele	Fără adaos	Adaosul						Fără adaos	Adaosul					
		LiO_2	BaO	Ca_2O_3	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	Cl^-		LiO_2	BaO	Ca_2O_3	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	Cl^-
	Energia de activare [kcal/mol]							Logaritmul factorului preexponențial						
Acrilonitril	19,0	18,0	19,0	19,0	18,0	20,0	18,0	4,8	4,1	4,3	4,6	4,3	4,9	4,5
CO_2	23,0	10,0	11,0	20,0	17,0	23,0	15,0	5,1	1,0	1,5	4,1	3,3	5,1	2,4
HCN	38,0	34,0	29,0	28,0	34,0	37,0	30,0	9,4	7.9	6,6	6,3	7,8	8,9	6 8

Ionii alcalini, alcalino-pământoși, cu Co, cu Ni, PO_4^{3-} determină trecerea fazei β în α. Constanta de formare a acrilonitrilului scade la introducerea PO_4^{3-} cu 25%.

Se poate regla cu adaosuri selectivitatea catalizatorului între 66 – 88%.

Dată fiind importanța procedeului, s-au elaborat numeroase variante, diferind în special prin natura catalizatorului. Din literatura de brevete, în tabelul 4.1.4 au fost selectate câteva informații privind aceste variante.

Tabelul 4.1.4

Tipuri de catalizatori folosiţi la sinteza acrilonitrilului

Catalizatorul	Condiţii	Procedeul
Molibdaţi şi fosfomolibdaţi de Bi, Sn, Sb; fosfowolframaţi, oxizi de Sb şi U pe SiO_2 cu activatori (alţi oxizi 1–10%: Bi, Sn, B, Mg etc.) în loc de U, Fe	Se adaugă 0,01–0,2% mol. HCM	Sohio – SUA
Fosfaţi sau fosfoboraţi de Ti, Mn, Co, Bi etc.	Raport C_3H_6: NH_3 : O_2 : H_20 = = 1 : 0,2–3 : 0,5–5 : 0,5–10 400–600 °C	Bayer – Germania
Oxizi de molibden şi cobalt pe Al_2O_3 sau SiO_2, eventual cu TeO_2, oxizi de Sn şi Sb	Strat fix sau pseudofluid Raport C_3H_6 : NH3 : aer = = 1 : 2 : 47 300 °C	Distillers — Anglia
Oxizi de V, Sn, Sb eventual fosfaţi	–	Knapsack–Griesheim R.F.G.
Molibdaţi de Sn Oxizi de V şi Sn	–	BASF – Germania
Oxizi de W şi Te, eventual fosfowolframaţi	–	Toyo — Japonia
Oxizi de Mo, V, Bi pe diatomit	Raport C_3H_6 : NH_3 : aer : apă = = 1 : 1 : 7,5 : 15 510 °C	SNAM – Italia G
Fosfomolibdat de Bi pe Si02	Strat fix 400–520 °C	Oesterreichische Stickstoffwerke A
Fosfaţi de Fe, Bi	Raport C_3H_6 : O_2 : NH_3 : abur : inert 2 : 3 : 2 : 2 : 12 490 °C	Shell – Olanda

Condiţiile de reacţie. În timp ce conversia totală a propenei nu depinde de raportul molar NH_3 : C_3H_6, conversia la acrilonitril creşte sensibil cu acest raport (v. fig. 4.1.3) şi în limite mai strânse cu raportul O_2 : C_3H_6 (fig. 4.1.5). Sub o valoare minimă de 1,5 a raportului O_2 : C_3H_6, are loc o pierdere a activităţii catalizatorului, oxidarea începând să aibă loc pe seama oxigenului din reţea.

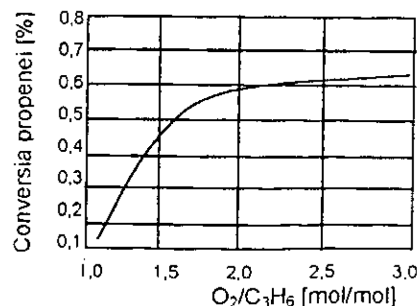


Fig. 4.1.5. Influenţa conţinutului în propenă al materiei prime asupra conversiei (C_3H_6 : NH_3 : H_2O =1:1:1; 450°C 2s).

Pe măsura ridicării temperaturii, constanta de viteză a reacţiei creşte; în jurul a 450 °C conversia totală a propenei se plafonează la circa 70% şi la o conversie la acrilonitril de circa 65–68% (tabelul 4.1.5).

Tabelul 4.1.5

Dependenţa conversiei de temperatură
C_3H_6 : NH_3: O_2 (aer) : H_2O 1 : 1 : 1,8 : 1

Temperatura [°C]	Conversia propenei [%]	Conversia la acrilonitril [%]
350	3	0
400	20	28
430	50	50
440	68	65
450	70	68
500	70	60

Reacţia, puternic exotermă, este controlată prin diluarea reactanţilor cu vapori de apă, având rol şi în protejarea catalizatorului.

Pentru un sistem catalitic bismut – vanadiu – molibden, la 520 °C şi la un raport propenă: amoniac: aer : apă de 1 : 1,1 : 8 : 20, la o viteză de volum a propenei de 15 h^{-1} se obţine o conversie de 76% la acrilonitril, de 5% acetonitril şi de 11% la acid cianhidric.

Se poate folosi propenă cu concentraţia 88–99%, considerente locale conducând la alegerea concentraţiei optime. Conţinutul în hidrocarburi C_2 nu influenţează, dar conţinutul în hidrocarburi C_4 trebuie să fie cât mai mic, deoarece duce la impurităţi greu de separat. Sulful nu constituie otravă în sensul uzual pentru catalizator, dar formează depozite de sulfaţi care îl dezactivează treptat.

În general, pentru a putea fi folosită, propenă trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

Conţinutul în propenă, % gr.	92–99%
Conţinutul în etenă, % gr.	Max. 0,5
Conţinutul în butenă, % gr.	Max 0,1 – 0,3
Conţinutul în metilacetilenă, alenă, butadienă (combinate), % gr.	Max 0,25
Conţinutul în sulf ca H_2S, ppm	Max 5
Conţinutul în propan	Diferenţa până la 100%

Amoniacul sintetic anhidru industrial poate fi folosit fără purificare suplimentară: 99,7% gr. apă şi nevolatile 0,2% gr.

Schema instalaţiei industriale pentru sinteza acrilonitrilului prin procedeul Sohio este reprezentată în figura 4.1.6.

Aerul, saturat cu apă şi cu amestecul de propenă şi amoniac, preîncălzit, este introdus în reactorul cu strat fluidizat, care lucrează la 460 °C şi 0,5–2 atm. Timpul de contact este de câteva secunde. Căldura exotermă de reacţie se recuperează sub formă de abur saturat de 12–15 atm.

Gazele de reacție, conținând acrilonitril, reactanți netransformați și produși secundari (acid cianhidric, acetonitril, acroleină și alte aldehide, azot, apă, dioxid de carbon) se răcesc și se spală cu acid sulfuric, recuperându-se amoniacul ca sulfat de amoniu. Gazele libere de amoniac se spală cu apă la 15 °C, pentru reținerea acrilonitrilului și a altor componente solubile, inertele și excesul de propenă fiind evacuate.

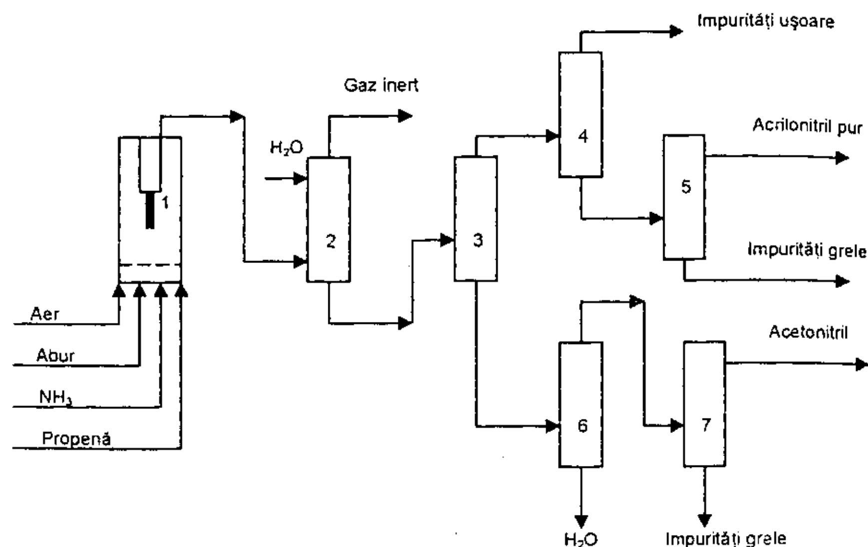


Fig. 4.1.6. Schema instalației pentru obținerea acrilonitrilului prin procedeul Sohio: 1 – reactor cu strat fluidizat; 2 – coloană de absorbție; 3 – coloană de desorbție; 4, 5 – coloane de rectificare a acrilonitrilului; 6,7 – coloane de rectificare a acetonitrilului.

Soluția apoasă de acrilonitril este desorbită la cald, la un timp de reținere minim, apa fiind recirculată la absorbție sau la saturarea aerului, iar o parte purjată. Condensatul coloanei de desorbție este separat în faze.

Din faza organică, conținând în principal acrilonitril, se elimină aldehidele prin reacția cu acidul cianhidric prezent; excesul de acid cianhidric este îndepărtat prin distilare, recuperându-se într-o concentrație suficientă pentru utilizările uzuale. Odată cu acidul cianhidric distilă și azeotropul acrilonitril-apă, care se condensează și se separă în faze. Faza organică, formată din acrilonitril, este trimisă la rectificare. Reziduul coloanei de acid cianhidric se concentrează în vid pentru separarea cianhidrinelor.

Faza organică de acrilonitril se distilă extractiv cu apă; ca produs de bază se separă un extract apos de acetonitril, prin vârful coloanei evacuându-se un azeotrop acrilonitril-apă, care se condensează și se separă în faze.

Faza conținând acrilonitrilul se supune rectificării în coloane succesive, după schema asemănătoare cu cea expusă la separarea acrilonitrilului rezultat prin procedeul din acetilenă.

În figura 4.1.7 este reprezentată schema unei instalații pe baza procedeului SNAM (Italia), care realizează reacția la 400–500 °C și la presiune atmosferică, la raport propenă : amoniac : oxigen de 1: 1: 1,5 în reactor cu strat fix de catalizator.

Se lucrează cu reactoare formate din fascicule multitubulare de țevi cu diametru mic (30x25 mm), pentru a controla cât mai exact căldura de reacție. Fasciculele sunt imersate într-o baie de săruri topite, după un sistem asemănător cu cel practicat la anhidrida ftalică.

Acrilonitrilul provenit de la amonoliza oxidativă se separă prin absorție în apă, după răcire și spălare cu o soluție acidă pentru eliminarea amoniacului. Prin distilare se obține fracțiunea organică, în principal acrolinitril și acid cianhidric, care se supun purificării ulterioare.

Acrilonitrilul brut obținut în acest procedeu poate sa aibă următoarea compoziție:

Acrilonitril, % gr.	90,0
Acetonitril, % gr.	5,5
Acid cianhidric (total) %	1,1
Apă, % gr.	3,1
Acetonă, % gr.	0,2
Acroleină, ppm	600
Acetaldehidă, ppm	50
Propinonitril, ppm	300

Acrilonitrilul se purifică prin mai multe distilări; de la prima distilare se scoate acidul cianhidric ca produs de vârf, iar de la a doua distilare se separă cianhidrinele ca produse de bază.

Produsul din care s-au îndepărtat acidul cianhidric și cianhidrinele se supune distilării extractive cu apă și cu un dizolvant organic, de exemplu acetofenonă într-o coloană cu circa 20 talere teoretice; se obține azeotropul acrilonitril-apă, care se separă într-o fază apoasă ce se recirculă și o fază organică cu următoarea compoziție aproximativă:

Acrilonitril, % gr.	96,8
Apă, % gr.	3,1
Acetonă, ppm	200
Acroleina, ppm	50
Propionitril, ppm	100
Acetonitril, ppm	120
Acid cianhidric, ppm	5

La baza coloanei se separă o fază de acetofenonă-apă și o fază acetonitril-apă, din care se poate recupera acetonitrilul.

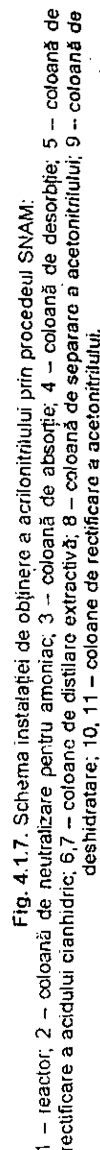


Fig. 4.1.7. Schema instalaţiei de obţinere a acrilonitrilului prin procedeul SNAM:
1 – reactor; 2 – coloană de neutralizare pentru amoniac; 3 – coloană de absorţie; 4 – coloană de desorbţie; 5 – coloană de rectificare a acidului cianhidric; 6,7 – coloane de distilare extractivă; 8 – coloană de separare a acetonitrilului; 9 – coloană de deshidratare; 10, 11 – coloane de rectificare a acetonitrilului.

Acetonitrilul purificat prin distilare are o concentraţie de 98–99% iar acidul cianhidric recuperat are o concentraţie de 99,5% cu 0,5% apă, utilizabil la producţia acetoncianhidrinei şi cianurilor.

Purificarea finală se realizează printr-o serie de distilări.

Consumul de catalizator poate fi redus dacă completarea stratului fluid se face cu catalizator având dimensiunea particulelor cuprinse între 20–40 μ şi numai cantităţi neglijabile cu diametrul sub 20 μ. Limitele minime (l) şi maxime (L) ale mărimii particulelor sunt determinate în funcţie de viteza liniară a gazului în stratul fluid din reactor, potrivit relaţiilor:

$$l = \left[\frac{80}{D}(s + 0,15)^2\right] \text{ şi } L = l + 20$$

în care: l este limita minimă a particulelor de catalizator, μ; L – limita maximă a particulelor de catalizator, μ; D – diametrul particulelor de catalizator, μ; s – viteza gazului în reactor, m/s.

Astfel, prin utilizarea unui catalizator de amonoxidare în fabricarea acrilonitrilului, stratul fluid a fost completat cu 10% particule de catalizator cu diametrul D ≤ 40 μ, obţinându-se simultan cu scăderea consumului de catalizator şi creşterea randamentului în acrilonitril cu 2% şi totodată scăderea conţinutului în acroleină cu 2,3%.

Procedeul Ugine-Distillers, de fabricare a acrilonitrilului care porneşte, de asemenea, de la propenă, amoniac şi aer, fiind industrializat în Europa şi Mexic, începînd din 1966, se caracterizează prin obţinerea din proces ca produs secundar al acidului cianhidric de puritate ridicată.

Amestecul de reacţie format din propenă, amoniac, aer şi vapori de apă la o temperatură cuprinsă între 300 şi 600 °C, pe catalizator în strat fix, duce la formarea acrilonitrilului.

Gazele de reacţie formate din: acrilonitril, acetonitril, acroleina, acid cianhidric, azot, CO_2, CO, propenă nereacţionată şi oxigen sunt răcite în vederea recuperării căldurii de reacţie prin producerea de abur la presiunea de 15 atm. În continuare gazele sunt trimise într-un sistem de absorbţie pentru separarea:

- acrilonitrilului brut, care conţine şi acroleina şi acid acetic;
- gazelor necondensabile: CO, CO_2 N_2 O_2, care sunt folosite drept combustibil de cuptoare;
- sulfatului de amoniu care poate fi valorificat ca îngrăşământ chimic, după condiţionarea corespunzătoare;
- acidului cianhidric de concentraţie 98%, utilizabil pentru fabricarea cianurilor metalice, acetoncianhidrinei etc.;
- acetonitrilului de calitate corespunzătoare folosirii acestuia ca solvent selectiv în procedeele de distilare extractivă.

În figura 4.1.8 se prezintă schema operaţiilor principale a procedeului Ugine-Distillers pentru obţinerea acrilonitrilului:

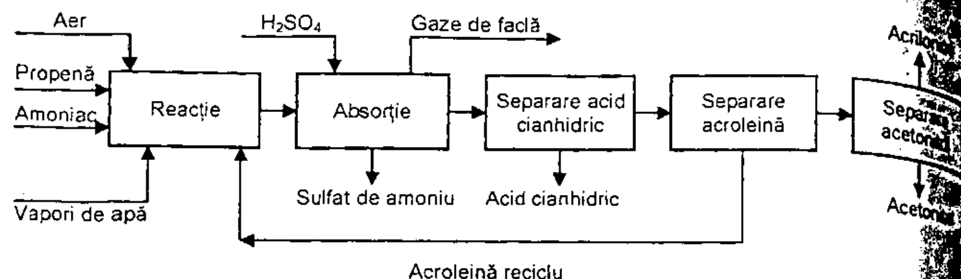


Fig. 4.1.8. Procedeul Ugine-Distillers pentru fabricarea acrilonitrilului.

Catalizatorul folosit în proces nu conține metale scumpe cum sunt bismutul și uraniu, fiind fabricat din elementele obișnuite folosite în procedeele de amonoxidare cum sunt: Mo, Co, Ni etc.; viața catalizatorului este de cca. 2 ani, iar pierderile de catalizator din sistemul de reacție sunt neglijabile, dat fiind faptul că se folosește sistemul în pat fix.

În proces se consumă:

Propenă	–1,4 t/t acrilonitril
Amoniac	– 0,65 t/t acrilonitril
Acid sulfuric	– 0,55 t/t acrilonitril

Din proces rezultă, odată cu acrilonitrilul, și următoarele produse secundare valorificabile:

Acid cianhidric	: 150–170 kg/t acrilonitril
Acetonitril	: 20–40 kg/t acrilonitril
Sulfat de amoniu	: 90% din H_2SO_4 consumat se transformă în sulfat de amoniu

Gazele reziduale rezultate din proces au o putere calorifică slabă – cca. 450 kcal/Nm^3, motiv pentru care arderea acestora necesită consum suplimentar de combustibil.

În procedeele de fabricare a acrilonitrilului pornind de la propenă, amoniac și oxigen sau aer, o problemă deosebită o constituie distrugerea prin ardere a apelor reziduale contaminate cu ioni de cian.

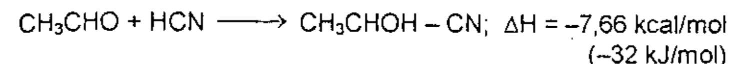
Specifică procedeelor de fabricare a acrilonitrilului din propenă, amoniac și aer (sau oxigen) este obținerea unei însemnate cantități de ape reziduale (cca. 5 t/t_{ACN}) cu ioni de cian și amoniac, astfel:

– acrilonitril	50 ppm
– acetonitril	50 ppm
– acid cianhidric	200 ppm

Arderea acestor ape necesită între 0,9–1,4 t de combustibil convențional pentru fiecare tonă de acrilonitril produsă.

Obținerea acrilonitrilului din acetaldehidă și acid cianhidric

Un anumit interes, legat de obținerea mai economică a acetaldehidei din etenă prezintă procedeul Knapsack-Griesheim. Procedeul comportă două faze: în prima fază se obține lactonitrilul, prin reacția dintre acetaldehidă și acid cianhidric în prezență de hidroxid de sodiu 20%, la pH 7,0-7,5, într-un reactor cu agitare intensă și răcire eficace pentru a menține temperatura la 10–18°C, reacția fiind exotermă:



$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3CHOH - CN;\ \Delta H = -7{,}66\ \text{kcal/mol}\ (-32\ \text{kJ/mol})$$

Randamentul în lactonitril se ridică la 95–97%. Produsul brut conține de obicei 97–98% lactonitril, 0,5–1% apă, acid cianhidric și acetaldehidă și poate fi utilizat direct în faza următoare.

În faza a doua a procesului lactonitrilul se deshidratează la acrilonitril. Lactonitrilul, se amestecă cu acid fosforic 80–85%, în raportul molar 8:1 și se injectează în reactor, unde amestecul se încălzește într-o fracțiune de secundă la 600–700 °C, în contact cu gaze de combustie cu temperaturi înalte. Aceste gaze, care intră în cuptor cu temperatura de 1000–1500 °C, se obțin prin arderea gazului combustibil cu 90% din cantitatea teoretică de aer.

Presiunea în reactor este de 100 mm Hg, iar timpul de staționare în zonă, 1–2 până la 5 s. Prin acest mod de lucru, circa 75% din lactonitrilul introdus se deshidratează în acrilonitril, iar din rest cea mai mare parte se scindează în acetaldehidă și acid cianhidric și circa 2–4% se saponifică în acid lactic și fosfat de amoniu.

La ieșirea din zona caldă, gazele de reacție sunt răcite brusc la 50 °C, prin injectarea unei soluții de H_3PO_4 30% (concentrația condensatului provenit din zona de reacție) pentru a condensa vaporii de apă împreună cu acidul fosforic. Gazele necondensate conțin circa 6% vol. acrilonitril, 2% HCN și 2% acetaldehidă. Acidul cianhidric și acetaldehidă se îndepărtează prin spălare cu lactonitril, într-un reactor special pentru recombinarea și reintroducerea în cuptorul de reacție. Acrilonitrilul se recuperează prin spălare cu apă, obținându-se o soluție de 2–3% concentrație, din care acrilonitrilul se recuperează prin desorbție cu abur. Acrilonitrilul brut se rectifică în două coloane; din prima coloană se scoate apă și mici cantități de lactonitril, acetaldehidă și acid cianhidric, iar din coloana a doua se obține acrilonitril de 99,4% puritate, bun pentru polimerizare. În bază rămâne un reziduu, reprezentând 2,5–3% din producția de acrilonitril.

Soluția de acid fosforic de circa 30% concentrație, rezultată la condensare, se utilizează pentru răcirea gazelor de reacție și, după reconcentrare până la 80–85% H_3PO_4, se reintroduce în reacție.

Deși consumul de materii prime este cu circa 10% mai mic, iar randamentul cu circa 10–15% mai mare decât în procedeul cu acetilenă-

acid cianhidric [8], procedeul nu s-a extins din cauza dezvoltării sintezei bazate pe propenă.

Procedeul Soluția – GTC

Procedeul de obținere a acrilonitrilului oferit de companiile Soluția (licențiator de proces) și Glitsch Technology Company – Houston – SUA, se bazează pe reacția dintre propenă, amoniac și oxigen, pe catalizatori specifici.

Catalizatorul folosit de Soluția – MAC–3 este destinat obținerii de acrilonitril, aflat în exploatare industrială din 1985, dar relativ recent disponibil pentru comercializare.

Principalele avantaje ale catalizatorului MAC–3 sunt: randamente superioare comparativ cu alte procedee care pornesc de la propenă, pierderi mici de catalizator în sistemul fluidizat pe care-l folosește în reacția de amonooxidare, produse secundare reduse (acroleină și compuși grei), stabilitate îndelungată.

Randamentul total de acrilonitril și acid cianhidric este mai mare de 83%, ceea ce face să se obțină consumuri specifice mai mici de propenă și amoniac.

Pierderile de catalizator sunt mai mici de 0,25 kg per tona de acrilonitril, ca rezultat al proiectării adecvate a reactorului și cicloanelor interioare și al unei operări bine controlate.

Catalizatorul MAC–3 nu arde cantități semnificative de amoniac, comparativ cu catalizatorul Sohio, ceea ce permite obținerea unui nivel scăzut de NOX, care se constitue într-un beneficiu major pentru protecția mediului.

Procedeul operează la conversii ridicate de peste 99% și cu o producție scăzută de acetonitril, cca 0,5%.

Procedeul bazat pe licența companiei Soluția a fost industrializat în SUA, Texas – Chocolate Bay 500.000 t/an acrilonitril și în Coreea de Sud, la Ulsan, într-o instalație cu o capacitate de 250.000 t/an, aparținând lui Tae Kwang Industrial.

Consumul de materii prime și catalizator se situează în limitele:

- Propenă: 1,02 – 1,06 t/t acrilonitril, se poate obține în condiții normale de presiune, dar cu o atentă urmărire a secției de recuperare. La o presiune de 0,7 kg/cm^2 consumul de propenă este mai mic de 1,03 t/t acrilonitril.
- Amoniac: 0,44 t/t acrilonitril, consum care se poate obține deoarece catalizatorul MAC–3 nu arde cantități însemnate de amoniac, comparativ cu alți catalizatori.
- Catalizator: 0,25 – 0,4 kg catalizator MAC – 3 pe tona de acrilonitril produs. Catalizatorul MAC–3 nu pierde molibdenul în cursul operării, așa cum de regulă se întâmplă cu ceilalți catalizatori de amonooxidare disponibili pe piață.

Consumurile specifice de utilități se prezintă astfel:

– Apă de răcire	350 m^3/t ACN
– Energie electrică	101 kWh/t ACN
– Apă de cazan	6 m^3/t ACN
– Abur produs	
– de 42 atm	800 kg/t ACN
– de 5 atm	1280 kg/t ACN

Manipulare, depozitare, toxicitate

Acrilonitrilul se stabilizează cu inhibitori uzuali, ca de exemplu hidrochinonă, pirogalol, benzochinonă, α-naftilamină, N-fenil-β-naftilamină, p-fenilendiamină. Se mai indică utilizarea amoniacului și a bazelor organice, de exemplu piridină, metilanilina, alilamină etc., derivați nitrici aromatici, ca dinitrobenzen, acid picric, picramină etc., precum și unele cloruri anorganice, de exemplu clorurile de Hg, Zn, și Cd. Pentru a evita formarea de peroxizi în timpul depozitării, monomerul se depozitează în atmosferă de gaz inert.

Acrilonitrilul este toxic, cu acțiune asemănătoare acidului cianhidric, ducând la intoxicații acute, dar fără efecte cumulative. Se admit 20 ppm în aer (43 mg/m^3). Contactul cu pielea este periculos, putând fi absorbit pe această cale. Prezintă, de asemenea, pericolul de incendiu.

Condiții de calitate și indici tehnico-economici

Condiții de calitate

În tabelul 4.1.6 sunt date condițiile de calitate pentru acrilonitrilul rezultat din diferite procedee.

Calitatea subproduselor obținute din procedeele de fabricare a acrilonitrilului care folosesc ca materii prime propena și amoniacul sunt următoarele:

a) – acid cianhidric – 98% gr.
– conținut în apă – 0,5% gr.
– acetonitril – 0,2% gr.

Acidul cianhidric în proporție de cca. 7% față de acrinitril este de calitate corespunzătoare sintezei de cianură și acetoncianhidră.

b) – acetonitril – 99% gr.
– aciditate – 500 ppm.
– apa – 0,3 % gr.
– culoare APHA – 10

Acetonitrilul în proporție de cca. 2% față de acrilonitril este de calitate corespunzătoare folosirii lui în procesele de distilare extractivă, ca de exemplu, în separarea amesecului de butene și butadienă.

Tabelul 4.1.6

Condiţii de calitate pentru acrilonitrilul obţinut prin diferite procedee

Caracteristici	Din propenă		Din acetilenă	Din acetaldehidă
	Sohio	Soluţia SNAM		
Acrilonitrilul	99–99,8	–	99,3–99,7	99,4
Cianbutadienă	Nedetectabil	Absentă	–	Absentă
Divilacetilenă	Nedetectabil	–	$5 \cdot 10^{-}$[illegible] – $9 \cdot 10^{-3}$	Absentă
Amoniac, ppm	60	–	–	–
Metilvinilacetonă	Nedetectabil	Absentă	0,03–0,06	Absentă
Peroxizi, ppm	0,1	Absenţi	–	–
Fier, ppm	0,03	0,05	–	–
Cupru, ppm	0,03	Absent	–	–
Acid cianhidric, ppm	5	Absent	Absent	0,00–1
Aldehide, ppm	20	–	–	–
Acetonitril, ppm	250	120	–	–
Substanţe nevolatile, ppm	60	128	–	–
Apă, % gr.	0,2–0,3	0,49	0,03–0,04	Absentă
Acetonă, ppm	–	30	–	–
Propionitril, ppm	50	100	–	–
Acroleină, ppm	–	5	–	–
Acetaldehidă, ppm	–	1	Max. 0,05	Absentă
Compuşi acetilenici	–	Absenţi	–	–
Aciditate exprimată în acid acetic, ppm	–	13	–	–
Ph-ul	6,5–7,5	–	–	–
Culoarea ALPHA	5	5	–	–
Stabilitatea în bomba de oxigen, h	4	–	–	–
Indicele de refracţie, n_D^{25}	–	1,3889	–	–
Greutate specifică, gf/cm^3	–	0,8065	–	–
Temperatura de distilare, °C	75,5–77,5	75,4–77,8	–	–

Indici tehnico-economici

În tabelul 4.1.7 se dau consumurile specifice pentru diferitele procedee de sinteză. În condiţiile actuale procedeul de amonoliză oxidativă duce la costuri cu 40% mai mici decât cele rezultate prin procedeul pornind de la acetonă şi acid cianhidric.

Acrilonitrilul se prezintă ca un lichid incolor, cu miros slab, caracteristic. Este solubil în orice proporţie în acetonă, benzen, tetraclorură de carbon, eter etilic, etanol, acetat de etil, metanol, eter de petrol, toluen, xilen.

Tabelul 4.1.7

Consumuri specifice pentru diferite procedee de obţinere a acrilonitrilului

Materii prime şi auxiliare	C_2H_4O + + HCN	CH_3CHO + + HCN	C_2H_2 + + HCN	C_3H_6, O_2, NH_3
Acid cianhidric, t	0,62	0,56	0,62	–
Metan (pentru sinteza HCN), t	0,72	0,67	0,74	–
Etenă, t	1,15	0,63	–	–
Acetilenă, t	–	–	0,74	–
Propenă, t	–	–	–	1,02
Total hidrocarburi	1,87	1,30	1,48	1,02
Amoniac, t	0,68	0,62	0,68	0,44
Aer, m^3	13 200	5 600	6 200	3 500
Oxigen, m^3	–	500	–	–
Energie electrică, kWh	880	990	2 100	101
Abur, t	17,4	11,0	22,9	2*

* Abur produs

4.2. METACRILONITRILUL

Metacrilonitrilul polimerizează uşor, conducând la polimeri termoplastici rezistenţi la acţiunea acizilor şi hidroxizilor diluaţi, dar care nu pot fi prelucraţi termic din cauza rezistenţei scăzute la temperatură şi colorării în galben. Mai utilizaţi sunt copolimerii metacrilonitrilului cu anhidrida maleică, stiren sau acid acrilic.

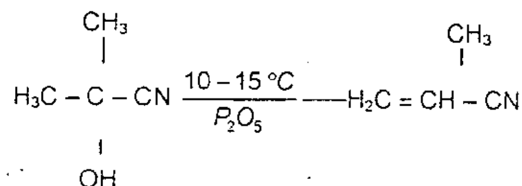
Unii dintre aceşti copolimeri, cu 50 – 70% metacrilonitril, se folosesc pentru fabricarea sticlei organice, lacuri protectoare şi în alte scopuri.

Metacrilonitrilul apare ca intermediar în sinteza acidului metacrilic şi a derivaţilor săi. Fabricaţia metacrilonitrilului este asemănătoare celei a acrilonitrilului. Punerea la punct a sintezei prin amonoliza oxidativă a izobutenei îl transformă într-un monomer şi intermediar de perspectivă.

4.2.1. POSIBILITĂŢI DE OBŢINERE

Pentru sinteza metacrilonitrilului se aplică metodele generale ale obţinerii nitrililor.

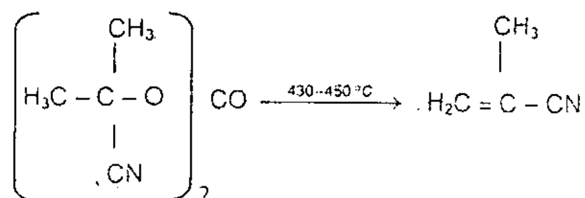
Deshidratarea acetoncianhidrinei prin distilare pe P_2O_5 decurge cu randament bun, la temperatură joasă.



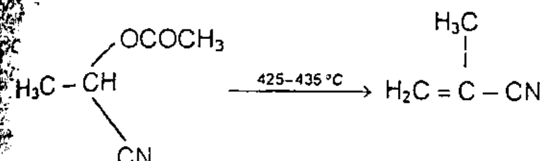
Randamentul acestei reacţii este de 34,3%.

În loc de P_2O_5 se poate folosi clorura de tionil, singură sau în amestec cu cantitatea echivalentă de piridină.

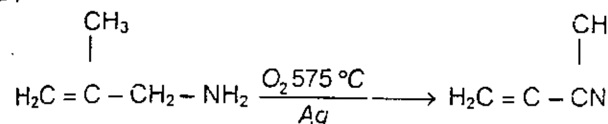
Descompunerea termică a esterilor acetoncianhidrinei, de exemplu a carbonatului sau a acetatului, decurge cu un randament de 54%:



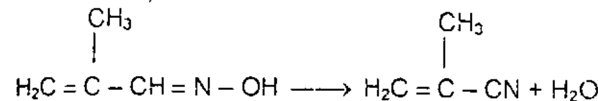
În mod asemănător reacţionează acetatul acetaldehidocianhidrinei



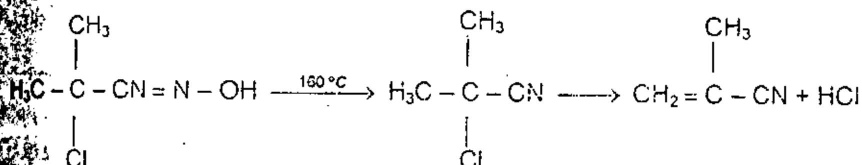
Oxidarea metalilaminei la temperatură înaltă, în prezenţă de argint fin divizat, duce la formarea metacrilonitrilului cu randament de 91,2%.



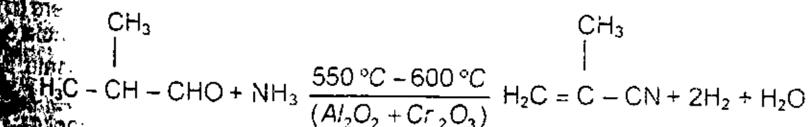
Prin deshidratarea cu anhidridă acetică a oximei metacroleinei, la 110–125°C, se obţine un randament de 76% în metacrilonitril:



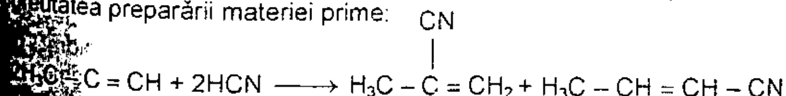
Dehidroclorurarea şi deshidratarea oximei α-clor-izobutiraldehidei prin încălzire în prezenţă de anhidridă acetică şi chinolină duce la metacrilonitril, cu un randament relativ ridicat de 88%:



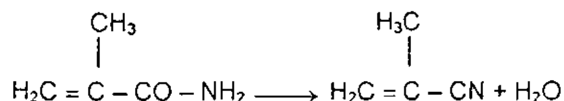
Aldehida izobutirică trecută în amestec cu amoniac, la temperatură înaltă, peste un catalizator de dehidrogenare formează metacrilonitril:



Adiţia de acid cianhidric la metilacetilenă în prezenţă de ZnO, la 425°C, decurge cu randament de 50–55%; dezavantajul îl constituie greutatea preparării materiei prime:

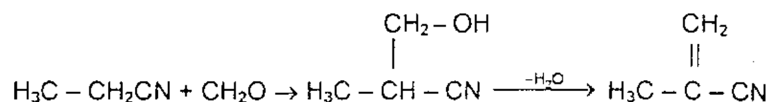


Deshidratarea metacrilamidei pe un amestec de inele de cupru și MnO_2 topit se desfășoară la 490–550 °C, cu un randament de 67% în metacrilonitril.

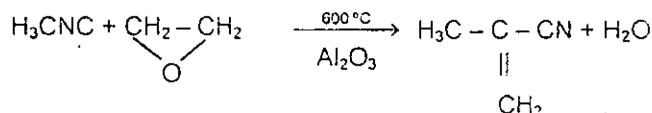


Alte metode pornesc de la nitrili inferiori saturați.

Un amestec de propionitril și formaldehidă trecut peste un catalizator de deshidratare la temperatură înaltă formează metacrilonitril:

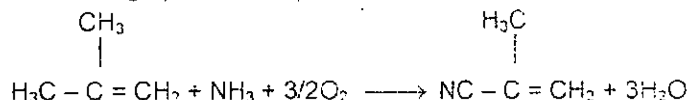


Metacrilonitrilul se poate obține cu randamente bune prin trecerea unui amestec de acetonitril și etenoxid peste Al_2O_3, la 600 °C:



Izobutanul și monoxidul de azot conduc la formarea unui amestec de metacrilonitril, acrilonitril și acetonitril la 440–480 °C, pe catalizatori Cr_2O_3–Al_2O_3 (raportul Cr : Al=1 : 9), cu selectivități de 80% în metacrilonitril. Nitrooxidarea izobutanului are loc printr-un mecanism tip redox [10].

Procedeul de sinteză a metacrilonitrilului din izobutenă prin amonoliză oxidativă decurge potrivit reacției:



Metode preparative de laborator. Metacrilonitrilului se obține cu randament de circa 60% la deshidratarea acetoncianhidrinei prin fierbere cu clorură de tionil și piridină.

În loc de a deshidrata direct acetoncianhidrina, aceasta poate fi transformată în carbonat, prin tratare cu fosgen în mediu de piridină anhidră. Prin piroliza carbonatului la 430–450 °C, în tub de sticlă umplut cu granule de siliciu, se obține nitrilul cu randament de 54%.

Randamentul de ordinul a 85% se obțin prin distilarea metacrilamidei în prezență de P_2O_5. Metoda uzuală de preparare în laborator este deshidratarea metacroleinoximei. Oxima se obține cu randament de 76% prin introducerea metacroleinei într-o soluție răcită de clorhidrat de hidroxilamină și carbonat de potasiu în apă. Deshidratarea oximei se

realizează cu ajutorul anhidridei acetice la temperatura de 110–125 °C. Nitrilul brut separat prin distilare se spală cu o soluție diluată de carbonat de potasiu, se usucă pe clorură de calciu și se rectifică. Randamentul atinge 76%.

4.2.2. TEHNOLOGIE

Necesarul relativ redus de metacrilonitril face ca metodele aplicate pentru obținerea sa să varieze mult cu condițiile locale.

Dintre metodele industriale menționăm: deshidratarea acetoncianhidrinei, descompunerea esterilor, de obicei a acetatului acetoncianhidrinei, deshidratarea cu dehidroclorurare simultană a oximei α-clor-izobutiraldehidei, cum și procedeul de obținere a metacrilonitrilului prin oxidarea metaliloximei.

Amonoliza oxidativă a izobutenei cunoaște o dezvoltare majoră, cu consecințe directe și asupra sintezei acidului metacrilic și a derivaților săi.

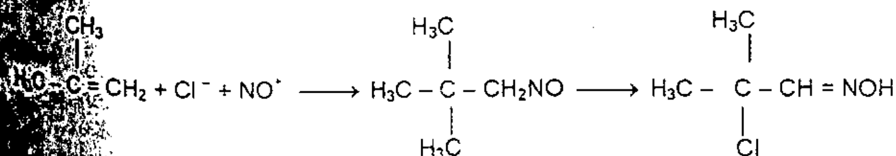
Deshidratarea acetoncianhidrinei. Acetoncianhidrina obținută din acetonă și acid cianhidric, în prezența catalizatorilor bazici și purificată prin distilare, se supune deshidratării în fază lichidă, folosind ca agent de deshidratare P_2O_5, iar ca mediu de reacție chinolina.

În loc de chinolină se poate folosi ca dizolvant dioxidul de sulf lichid. Deshidratarea se mai poate realiza prin încălzirea soluției de acetoncianhidrină în hidrocarburi (fracțiunea 180–215 °C) cu oxid de calciu. Ca agent de deshidratare se poate folosi și clorura de tionil.

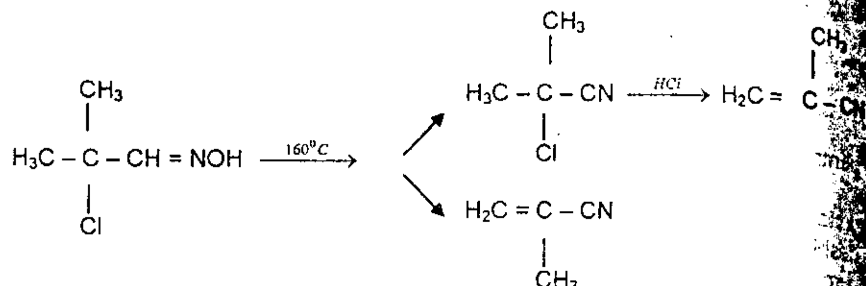
Descompunerea acetatului acetoncianhidrinei. În această metodă, acetoncianhidrina se transformă în acetat prin fierbere cu anhidrină acetică sau prin adiție la cetenă. Esterul format (p.f. 180–185 °C) se vaporizează și, după diluare cu dioxid de carbon, se supune pirolizei omogene, la 425–500 °C, în tuburi de oțel sau pe gel de silice la 550 °C. Conversia este de circa 50%. Metacrilonitrilul se separă de amestecul de reacție prin extracție cu apă și eter. Esterul nereacționat se recirculă.

Acest procedeu este mai avantajos decât deshidratarea directă a acetoncianhidrinei, permițând obținerea unui produs pur și practic anhidru.

Deshidratarea și dehidroclorurarea oximei α-clorizobutiraldehidei. Oxima se obține prin introducerea izobutenei în soluția esterică a clorurii de nitrozil sau într-o soluție răcită de nitrat de amil și acid clorhidric în eter:



În faza a doua are loc scindarea apei şi a acidului clorhidric prin încălzirea oximei cu o bază heterociclică, cu piridină şi un agent de deshidratare, de exemplu anhidridă acetică, la 150–160 °C, cu formare de metacroleină ca produs secundar:



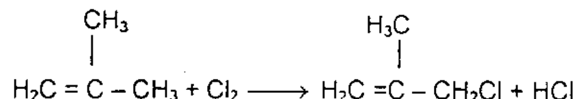
$$H_3C-C(CH_3)(Cl)-CH=NOH \xrightarrow{160^\circ C} H_3C-C(CH_3)(Cl)-CN \xrightarrow{HCl} H_2C=C(CH_3)-CN$$
$$\phantom{H_3C-C(CH_3)(Cl)-CH=NOH \xrightarrow{160^\circ C}} H_2C=C(CH_3)-CN$$

Cele două operaţii se realizează într-o singură fază, într-un reactor prevăzut cu agitator şi refrigerent de reflux. Oxima se încălzeşte împreună cu anhidrida acetică sau ftalică şi chinolina până la 150 °C. Se mai poate folosi pentru deshidratare un amestec de dioxid de sulf şi piridină.

Oxidarea metalilaminei. Reacţia se realizează trecând un amestec de amină, aer şi abur peste un catalizator format din argint metalic depus pe carburant (cca. 1%) la temperatura cuprinsă între 450 şi 600 °C şi presiunea de 1,27 atm la ieşire. Reacţia este exotermă şi foarte rapidă, ΔH = –97,3 kcal/mol (407 kJ/mol), iar timpul de contact este de 0,02 s. Se lucrează cu soluţii de metalilamină în apă de circa 40% concentraţie, la raportul molar O_2: amină de 1 : 17 şi H_2O : amină de 44 : 1.

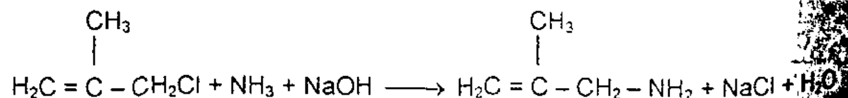
Succesiunea reacţiilor de sinteză a metalilaminei şi metacrilonitrilului sunt:

– prepararea clorurii de izobutenil prin clorurarea substitutivă a izobutenei;



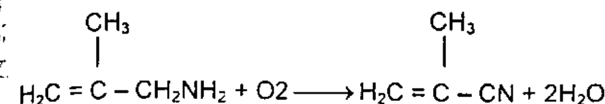
$$H_2C=C(CH_3)-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow H_2C=C(CH_3)-CH_2Cl + HCl$$

– transformarea clorurii în metalilamină prin tratare cu amoniac, în prezenţă de hidroxid de sodiu:



$$H_2C=C(CH_3)-CH_2Cl + NH_3 + NaOH \longrightarrow H_2C=C(CH_3)-CH_2-NH_2 + NaCl + H_2O$$

– oxidarea metalilaminei:



$$H_2C=C(CH_3)-CH_2NH_2 + O2 \longrightarrow H_2C=C(CH_3)-CN + 2H_2O$$

Componentele amestecului de reacţie se preîncălzesc separat şi se amestecă chiar înaintea intrării în reactor, pentru a se evita pe cât posibil reacţiile secundare. Produsele de reacţie se separă prin condensare şi absorbţie în dizolvanţi.

Randamentul este de circa 90%. Ca produse secundare se obţin amoniac şi dioxid de carbon, cum şi cantităţi mici de acetonă, metacroleină, acid cianhidric, acetonitril, propionitril, acrilonitril şi izobutironitril, însumând în total circa 3% din metacrilonitrilul produs.

Schema unei instalaţii de obţinere a metacrilonilului este reprezentată în figura 4.2.1.

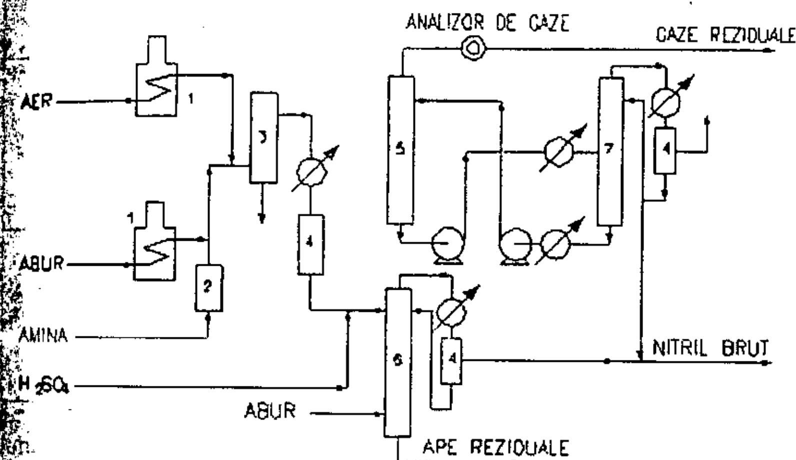


Fig. 4.2.1. Schema instalaţiei de obţinere a metacrilonitrilului prin oxidarea metalilaminei: 1 – preîncălzitor; 2 – evaporator; 3 – reactor; 4 – separatoare de faze; 5 – coloană de absorbţie; 6 – coloană de desorbţie; 7 – coloană de fracţionare.

Amonolizarea oxidativă a izobutenei.

Reacţia:



$$C_4H_8 + NH_3 + 3/2O_2 \longrightarrow C_3H_5-CN + 3H_2O; \qquad \Delta H = -120 \text{ kcal/mol}$$

este întrutotul asemănătoare obţinerii acroleinei din propenă. De altfel, în general, brevetele care descriu amonoliza oxidativă a propenei conţin exemple şi pentru izobutenă.

În tabelul 4.2.1 sunt date exemple de catalizatori, după unele brevete referitoare la această sinteză. Ca şi reacţia de sinteză a acrilonitrilului, reacţia de formare a metacrilonitrilului este însoţită de oxidare la dioxid de carbon, la acroleină şi de formare de acid cianhidric şi acetonitril. În figurile 4.2.2–4.2.5 sunt reprezentate variaţiile randamentului în funcţie de condiţiile de reacţie. Formarea metacrilonitrilului are loc la 400–600 °C când, viteza de formare a acestuia este mai mare decât cea de oxidare.

Tabelul 4.2.1

Catalizatori folosiţi pentru amonoliza oxidativă a izobutenei

Catalizator	Condiţii	Rezultate
Fosfat de metal tranziţional (Ti, Mn, Cr, Mo, W etc.) pe suport molibdat de cobalt cu 20% TeO_2	366 °C, 4,25 s, viteza de volum 23 500 h^{-1}, abur	Produs cu 6,2% metacrilonitril, 7,6% CO_2 52,3% izobutilenă
53,9 p. Sb_2O_5, 58,9 p. $(NH_4)_2MoO_4$ 19,2 p.$(NH_4)_2WO_4$, tabletat cu grafit şi calcinat 16 h la 400 °C în aer Catalizator pe bază de V şi Sn, fosfaţi de Fe şi Bi.	450–500 °C, presiune atmosferică	Randament 50–55%
Catalizator pe bază de oxizi de Sb şi Sn cu săruri ($CaSO_4$), calcinat la 950–1 000 °C Oxizi de Sb şi Sn	480 °C 480 °C, timp de contact 5 s, 5% izobutenă, 55% aer, 33% apă, 6% amoniac	Randament 70%
Wolframat de bismut calcinat la 600 °C Molibdat de Bi şi P pe suport, cu porozitate sub 10% Molibdat de cobalt	400–520 °C 147°C, viteză de volum 25 100 h^{-1}, 10% izobutenă 50% aer, 34% apă, 6% amoniac	Conversie 0,2% Randament 13%

Raportul molar optim amoniac: izobutenă este de 2–3:1. La raportul molar oxigen: izobutenă de 3,0–2,5:1, conversia izobutenei la metacrilonitrilul este de 60–65%. Randamentul maxim se obţine la timpi de contact de 2,5–3 s. Din aceste date rezultă drept condiţie optimă: temperatura de contact 3 s. Randamentul în metacrilonitril atinge 60–65%, la conversii ale izobutenei de 80–100%.

Metacrilonitrilul conţine acid formic, acetic şi acrilic de care se separă, prin distilare extractivă cu apă, urmată de uscare prin distilare azeotropă [26].

Ca produse secundare apar dioxid de carbon, acetonitril, acid cianhidric şi metacroleină.

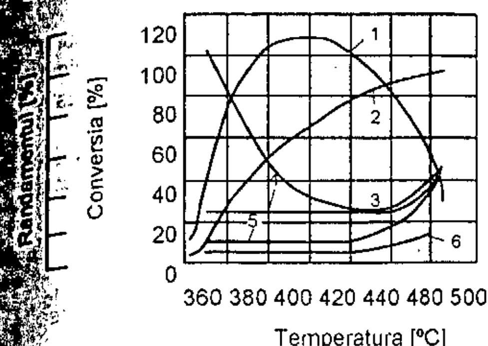


Fig. 4.2.2. Variaţia randamentului şi a conversiei totale a izobutenei în funcţie de temperatură (timp de contact 3 s; i-C_4H_8:NH_3:O_2:H_2O = 1:2:2,5 (1 - 3): 1 – randamentul în metacrilonitril; 2 – conversia izobutenei; 3 – randamentul în dioxid de carbon; 4 – randamentul în acetonitril; 5 – randamentul în metacroleină; 6 – randamentul în acid cianhidric.

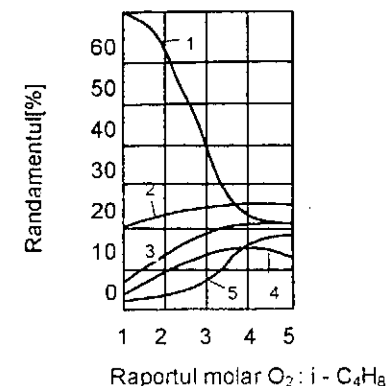


Fig. 4.2.3. Variaţia randamentului în funcţie de raportul molar oxigen: izobutenă (420 °C; O_2: i – C_4H_8 = 2:1) : 1 – metacrilonitril; 2 – acetonitril; 3 – dioxid de carbon; 4 – acid cianhidric; 5 – metacroleină.

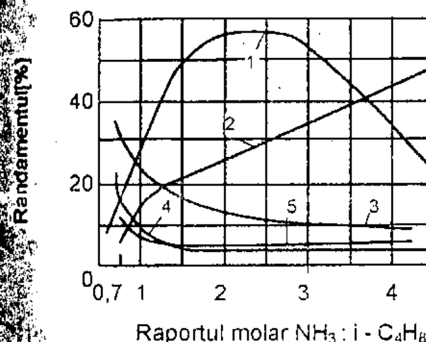


Fig. 4.2.4. Variaţia randamentului în funcţie de raportul molar amoniac izobutenă (3 s; 420 °C; i – C_4H_8:O_2:H_2O = 1:2,5: (1 - 3): 1 – metacrilonitril; 2 – acetonitril; 3 – dioxid de carbon; 4 – acid cianhidric; 5 – metacroleină.

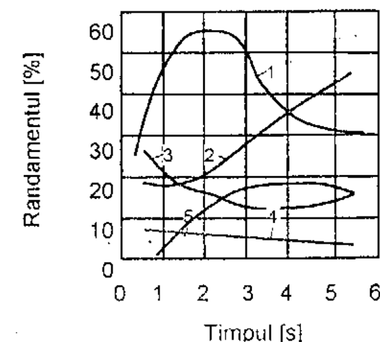


Fig. 4.2.5. Variaţia randamentului în funcţie de timpul de contact (420°C; i – C_4H_8:NH_3:O_2:H_2O = 1:2:2,5; (1 - 3): 1 – metacrilonitril; 2 – acetonitril, 3 – oxid de carbon; 4 – acid cianhidric; 5 – metacroleină

Depozitare, toxicitate

Metacrilonitrilul pur este stabil la presiune obişnuită până la 100 °C. Sub acţiunea luminii şi a diverşilor iniţiatori, polimerizează. Pentru stabilizare se adaugă 0,05% p-terţbutilpirocatechină, metilamina, α-nitrozo-β-naftol etc.

Metacrilonitrilul este mai toxic decât acrilonitrilul, deşi are o acţiune mai puţin iritantă asupra ochilor şi mucoaselor. Concentraţia maximă admisibilă a vaporilor în încăperi de lucru este 10 ppm. Metacrilonitrilul este un lichid incolor, cu miros înţepător.

Variaţia presiunii vaporilor saturaţi în funcţie de temperatură este dată de ecuaţia:

$$\lg p = 0{,}98021 - \frac{1\ 274\ 959}{t + 220\ 734}$$

Variaţia temperaturii de fierbere în funcţie de presiune, în vecinătatea temperaturii de fierbere, este dată de relaţia:

$$\frac{dt}{dp} = 0{,}0435\ ^{0}\mathrm{C/m\ Hg}$$

La temperatura obişnuită, metacrilonitrilul este miscibil cu acetona, alcooli, eteri, n+i octan, toluen şi alte hidrocarburi.

4.3. ACIDUL ACRILIC

Utilizarea primordială a acidului acrilic este desigur fabricarea esterilor acrilici şi răşinilor acrilice folosite pentru căptuşiri de echipamente şi ca adezivi.

Prin polimerizarea acidului acrilic se obţin polimeri acrilici. Acidul acrilic mai este utilizat drept floculant în procesul de fabricare a răşinilor solubile în apă, drept comonomer în emulsiile acrilice şi în soluţiile de polimeri, în turnarea elementelor decorative, în aplicaţii de căptuşire, formularea vopselelor, finisarea pieilor, acoperiri de hârtie, adezivi şi în general ca liant în lucrări de finisaj.

Acidul acrilic este cel mai simplu acid carboxilic nesaturat cu o grupă vinil în poziţia α a carbonului şi cu o grupare carboxilică terminală.

Principalii producători, la nivel mondial, de acid acrilic sunt prezentaţi în tabelul 4.3.1.

Derivaţii majori ai acidului acrilic sunt esterii acrilici care consumă peste 55% din producţia mondială. Acidul acrilic brut, nerafinat, se utilizează în mod captiv pentru fabricarea acrilaţilor: metil, etil, butil şi 2 etilhexil şi a altor derivaţi folosiţi în fabricarea vopselelor, hârtiei, textilelor, adezivilor, căptuşiri speciale şi în industria cernelurilor.

Acidul acrilic glacial (distilat) se utilizează în fabricaţia polimerilor superabsorbanţi (SAP), care consumă cca 32% din producţia mondială.

Producţia mondială a atins cca. 4 milioane tone în 2008, dar cerinţele în scădere ale pieţei a necesitat restructurarea unor capacităţi de producţie în Asia şi SUA iar unele proiecte au fost amânate datorită crizei economice instaurată în 2008, mai întâi în SUA şi treptat în restul lumii.

Piaţa Uniunii Europene este echilibrată, după unele probleme apărute în aprovizionarea cu propenă dar şi cu creşterea cererii de acid acrilic.

Cea mai mare parte a producţiei de acid acrilic se bazează pe oxidarea propenei via acroleină, care conduce la obţinerea acroleinei, acidului acrilic, acetaldehidei şi oxizilor de carbon.

Perspectiva pieţei arată o creştere a cererii cu cca 3,5% pe an în perioada următoare 2010 – 2012, în special pentru acrilaţi.

Intervalul larg de variaţie ale proprietăţilor fizice ale polimerilor acrilici permite utilizarea acestora în diferite domenii. Datorită rezistenţei lor remarcabile la expunerea la lumină solară, căldură şi intemperii, se folosesc frecvent pentru acoperiri care rămân timp îndelungat în aer liber.

Homopolimerii reprezintă un procent mic din totalul materialelor plastice produse. Din cauza costului încă ridicat, monomerii acrilici sunt folosiţi îndeosebi pentru producţia de copolimeri.

Acidul acrilic şi esterii săi se fabrică printr-o varietate de metode, dintre care cel puţin şase se aplică industrial. Acest fapt provine din volumul restrâns al producţiei de acrilaţi, de obicei integrate unei alte

fabricații, ceea ce permite întrebuințarea, în condiții economice de ansamblu, a unor materii prime ca acrilonitrilul, β-propiolactona etc. Pentru fabricarea unor cantități mai mari de derivați ai acidului acrilic se pornește de la acetilenă, dar trecerea la o materie primă mai ieftină și mai accesibilă ca de exemplu propena, a coborât prețul acrilaților și a înlesnit creșterea utilizării lor.

Tabelul 4.3.1

Principalii producători de acid acrilic [19]

Compania	Locația	Capacitatea mii t/an
Europa		
Atofina	Carling, Franța	240
BASF	Antwerp, Belgia Ludwigshafen, Germania	160 270
Dow	Bohlen, Germania	80
Eastman Sokolov	Sokolov, Cehia	45
StoHass	Marl, Germania	200
America		
American Acryl	Bayport, Texas, US	120
BASF	Freeport, Texas, US	225
Celanese	Clear Lake, Texas, US	285
	Veracruz, Mexic	40
Rohm and Haas	Deer Park, Texas, US	580
Union Carbide	Taft Louisiana, US	110
Asia		
BASF Petronas	Kuantan Malaezia	160
Beijing Eastern	Beinjing, China	40
Formosa Plastics	Lin Yuan, Taiwan Mailiao, Taiwan	60 90
Idemitsu Petrochemical	Aichi, Japonia	50
Jilin Petrochemical	Jilin, China	30
LG Chemical	Yosu, Coreea de Sud	120
Mitsubitshi Chemical	Yokkaichi, Japonia	110
Nippon Shokubai	Himeji, Japonia	235
Nisshoku TriPolyta Acrylindo	Cilegno, Indonesia	60
Shanghai Gaoqiao	Shanghai, China	30
Singapore Acrylic	Pulau Sakra, Singapore	60
Sumika Glacial Acrylic	Pulau Sakra, Singapore	25
Sumitomo Chemical	Niihama,Japonia	80
Toagosei	Oita, Japonia	60

SOURCE: ECN/CNI

Dintre numeroșii acrilați descriși în literatură, unii preparați în special în scopuri de cercetare, se fabrică industrial acidul acrilic, esterii săi de la metil până la 2-etilhexil, acrilați ai unor alcooli fluorurați precum și ai unor glicoli.

4.3.1. POSIBILITĂȚI DE OBȚINERE

Polimerii acidului acrilic au o importanță industrială limitată în comparație cu polimerii esterilor, din care cauză sinteza industrială este dirijată de obicei în direcția esterificării directe a acidului acrilic format.

În continuare se vor trata unele dintre reacțiile mai importante care pot fi folosite pentru obținerea acidului acrilic și a unor derivați acrilici.

Acidul acrilic

Prin reacția dintre etenoxid și acid cianhidric, se obține ca produs intermediar etencianhidrina, care prin hidroliză și deshidratare se transformă în acid acrilic:

$$H_2C-CH_2\ (\text{-O-}) + HCN \longrightarrow H_2C-CH_2(OH)-CN \xrightarrow{+H_2O} CH_2(OH)-CH_2-COOH \xrightarrow{-H_2O} H_2C=CH-COOH$$

$$H_2C(OH)-CH_2Cl + HCN \longrightarrow H_2C(OH)-CH_2-CN$$

Asemănătoare este obținerea din acrilonitril. Sinteza directă se realizează prin reacția dintre acetilenă, oxid de carbon și apă, în prezența carbonilului de nichel (Reppe):

$$CH\equiv CH + CO + H_2O \longrightarrow CH_2=CH-COOH$$

Oxidarea propenei în prezență de catalizatori, în special pe bază de cupru, duce la acroleină, care se oxidează mai departe la acid acrilic:

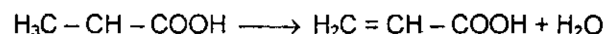
$$H_2C=CH-CH_3 \xrightarrow{O_2} H_2C=CH-CHO \xrightarrow{O_2} H_2C=CH-COOH$$

Acidul acrilic se poate obține din acid acetic și formaldehidă printr-o reacție de condensare catalitică în fază gazoasă:

$$H_3C-COOH + CH_2O \longrightarrow H_2C=CH-COOH + H_2O$$

La 375–385 °C și raport molar 8:10 acid acetic:formaldehidă și la o încărcare a reactorului de 0,11–0,14 mol/l catalizator, se obțin randamente în acid acrilic cuprinse între 80 și 100%.

Sinteza din α acizi α şi β-hidroxipropionici

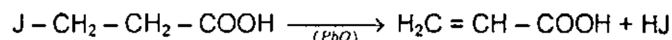




$$H_3C-CH(OH)-COOH \longrightarrow H_2C=CH-COOH+H_2O$$

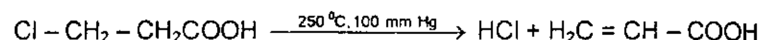
prezintă un interes industrial limitat, ca de altfel şi celelalte metode enumerate în continuare.

Prin eliminarea unei molecule de hidracid dintr-un acid β-halogenat, în prezenţă de soluţii alcaline, carbonat de sodiu, carbonat sau oxid de plumb, alcoolaţi ai metalelor alcaline sau dietilanilină se obţine acid acrilic conform reacţiei:



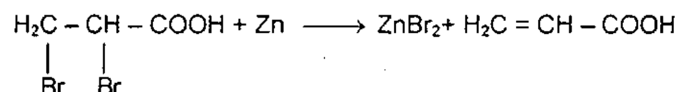
$$J-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow[(PbO)]{} H_2C=CH-COOH+HJ$$

Eliminarea acidului halogenat se poate efectua, de asemenea, la temperaturi înalte şi sub vid, în care caz reacţia decurge în fază de vapori pe cărbune activ:



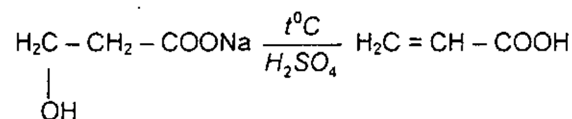
$$Cl-CH_2-CH_2COOH \xrightarrow{250\,^{0}C,\,100\ mm\ Hg} HCl+H_2C=CH-COOH$$

Eliminarea a doi atomi de halogen din acid α, β-dibrompropionic prin încălzire în prezenţă de zinc sau de aluminiu, în mediu apos sau alcoolic, duce la acid acrilic:



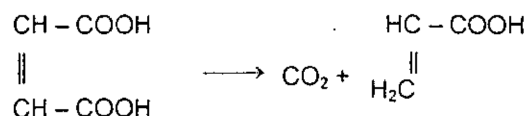
$$H_2C(Br)-CH(Br)-COOH+Zn \longrightarrow ZnBr_2+H_2C=CH-COOH$$

Deshidratarea sării de sodiu a acidului β-hidroxipropionic, în prezenţă de acid sulfuric, la încălzire, duce la acid acrilic:



$$H_2C(OH)-CH_2-COONa \xrightarrow[H_2SO_4]{t^0C} H_2C=CH-COOH$$

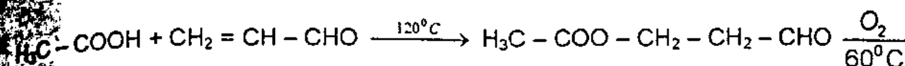
Acidul acrilic se poate obţine prin decarboxilarea parţială a acidului maleic; reacţia se desfăşoară în soluţie apoasă, la temperatură obişnuită, în prezenţa radiaţiilor ultraviolete:



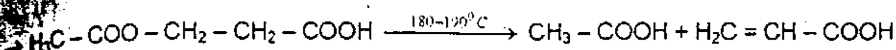
$$CH(COOH)=CH(COOH) \longrightarrow CO_2+H_2C=CH-COOH$$

Decarboxilarea se poate efectua şi catalitic la 400 °C, pe gel de silice, în prezenţa vaporilor de apă.

Oxidarea aldehidei β-acetoxipropionice obţinută din acid acetic şi acroleină duce la acid β- acetoxipropionic care, încălzit timp scurt la 180–190 °C, trece în acid acetic şi acid acrilic:

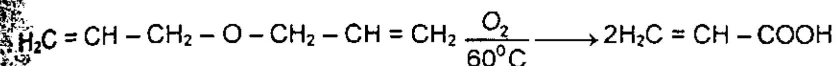


$$H_3C-COOH+CH_2=CH-CHO \xrightarrow{120^0C} H_3C-COO-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow[60^0C]{O_2}$$



$$H_3C-COO-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{180-190^0C} CH_3-COOH+H_2C=CH-COOH$$

Oxidarea cu aer a eterului alilic la temperaturi relativ joase duce, de asemenea, la formarea acidului acrilic:



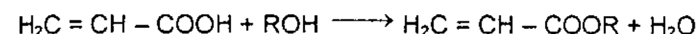
$$H_2C=CH-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[60^0C]{O_2} 2H_2C=CH-COOH$$

Eterul alilic poate apare ca subprodus în fabricaţia alcoolului alilic.

Esteri acrilici

Esteri acrilici se prepară prin mai multe metode aplicate industrial.

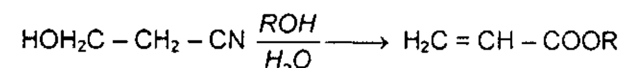
– Prin esterificarea acidului acrilic cu alcool în exces, în prezenţa cantităţilor catalitice de acid sulfuric;



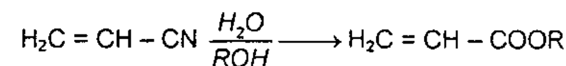
$$H_2C=CH-COOH+ROH \longrightarrow H_2C=CH-COOR+H_2O$$

Drept catalizatori se mai folosesc schimbători de ioni în strat fix.

– Prin hidroliza cu esterificarea simultană a derivaţilor acidului acrilic obţinuţi ca intermediari: etencianhidrină, acrilonitril:

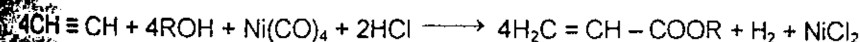


$$HOH_2C-CH_2-CN \xrightarrow[H_2O]{ROH} H_2C=CH-COOR$$



$$H_2C=CH-CN \xrightarrow[ROH]{H_2O} H_2C=CH-COOR$$

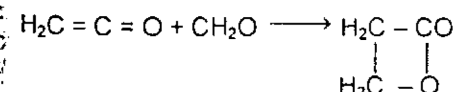
– Prin efectuarea reacţiei Reppe de sinteză a acidului acrilic în prezenţă de alcooli:



$$4CH\equiv CH+4ROH+Ni(CO)_4+2HCl \longrightarrow 4H_2C=CH-COOR+H_2+NiCl_2$$

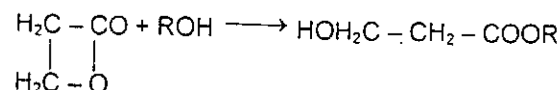
Se aplică mai multe variante.

– Prin reacţia β-propiolactonei cu alcooli; β-propiolactona se obţine din cetenă şi formaldehidă (monomer) în prezenţa de catalizatori (BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$) în mediu eteric, cu un randament de 80–95%:

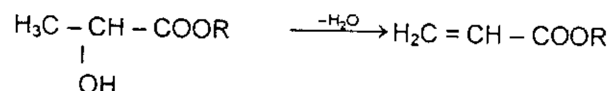


$$H_2C=C=O+CH_2O \longrightarrow H_2C-CO / H_2C-O \text{ (ciclu)}$$

Reacția β-propiolactonei cu apă, respectiv cu alcooli duce la acid sau ester hidracrilic:



care se deshidratează la acid sau ester acrilic:

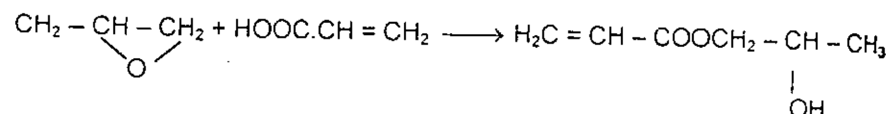


Procedeul este aplicat în cazul în care se dispune de β-propiolactonă, destinată în principal altor utilizări.

Esterii acrilici superiori (acrilat de butil, acrilat de 2-etilhexil) se obțin prin transesterificare, pornind de la acrilați de metil sau de etil:

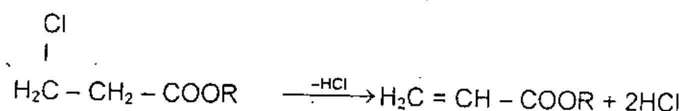


Acrilații de 2-hidroxialchil se prepară prin reacția acidului acrilic cu propenoxid:

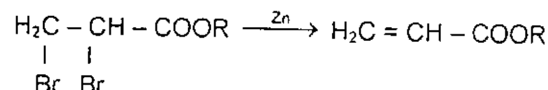


Alte procedee de obținere a esterilor acrilici prezintă interes limitat.

Astfel, dehidrohalogenarea esterilor acizilor propionici halogenați, la temperaturi moderate, în soluții alcaline, duce la ester acrilic:



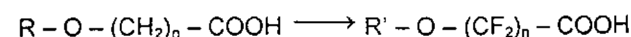
Esterii acizilor α, β-dihalogenopropionic se dehalogenează cu zinc în mediu alcoolic:



Derivații acizilor hidroxipropionici se transformă în esteri acrilici: esterii hidroxipropionici prin deshidratare în fază de vapori pe gel de silice sau în mediu de acid sulfuric concentrat, iar amidele hidroxipropionice prin deshidratare și esterificare simultană în mediu de alcool și acid sulfuric.

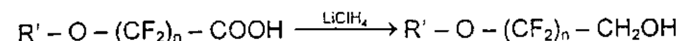
Derivații acrilici ai unor alcooli fluorurați se prepară prin următoarea succesiune de reacții:

– perfluorurarea, de exemplu prin electroliză în mediu de acid fluorhidric după procesul indicat la tetrafluoretenă a acizilor ω-alcoxi-carboxilici:

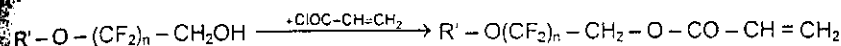


unde: R este CH'_3, $C_2H'_5$, $C_4H'_9$, R' radical perfluorurat (CF_3, C_2F_5, C_4F_9), iar n = 2....4;

– obținerea alcoolilor fluorurați prin reducerea cu $LiClH_4$ a perfluor-acizilor:



– esterificarea alcoolilor fluorurați cu clorură de acriloil (din acid acrilic și clorură de tionil) sau cu acid acrilic, în prezență de acid sulfuric:



Olefinele C_3 – C_6 sunt oxidate de acizi carboxilici α, β-nesaturați, cu selectivitate ridicată (89%), cu aer sau oxigen, pe catalizator de paladiu pe suport activat.

Un catalizator complex de tipul $Mo_{12}\,Bi\,Co_3\,Ni\,Fe\,K_{0,1}\,O_x$, conduce la obținerea acidului acrilic din propenă, la 460 °C și la o viteză spațială de 1350 h^{-1}. Se atinge o conversie de 65,5% și un randament de 86% [11].

Oxidarea în fază de vapori a acroleinei la acid acetic se poate face în prezența unui complex catalitic de forma: Mo_a, V_b, $Zr_cX_dY_eO_f$, unde: a = 6 – 18, b = 0,1 – 10, c = 0,1 – 15, d = 0,3, e = 0 – 2, iar X = Cu sau Mg, Y = K, Rb, Cs, Sn, Ti, Cr, Re, Sb, Mn, Ge, Ca, Ba, Zn, Ag, Cd, La, As, Bi, B și W. Se obține o conversie de 96% și o selectivitate de 94,6%, în acid acrilic, la temperatura de 300 – 310 °C și la un timp de reacție de 1,8 s [11].

4.3.2. TEHNOLOGIE

Dintre procedeele descrise mai înainte, în industrie se aplică următoarele:

– reacția bazată pe acetilenă și oxid de carbon, în prezență de tetracarbonil de nichel, în două variante: stoichiometrică și semicatalitică;

– oxidarea acroleinei – obținută din propenă – la acid acrilic și esterificarea acestuia;

– hidroliza și esterificarea acrilonitrilului;

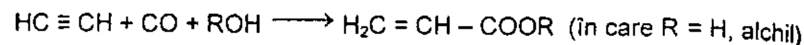
– procedeul prin intermediul β-propiolactonei;

– procedeul din etencianhidrină (provenită din etenoxid sau etenclorhidrină);

Deoarece procedeele care pleacă de la β-propiolactonă şi etencianhidrină prezintă un interes limitat, în cele ce urmează se vor descrie celelalte procedee menţionate.

Obţinerea derivaţilor acrilici din acetilenă

Această reacţie – descoperită de W. Reppe – şi a cărei expresie stoichiometrică este:

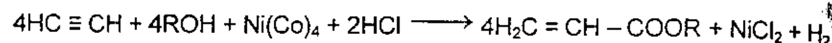


$$HC \equiv CH + CO + ROH \longrightarrow H_2C = CH - COOR \text{ (în care R = H, alchil)}$$

Se execută în trei variante:

– la presiune înaltă – până la 200 atm – variantă abandonată din cauza pericolului pe care-l prezintă;

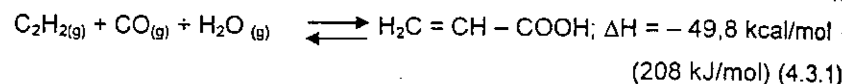
– stoichiometric, folosind drept donor de oxid de carbon tetracarbonilul de nichel;



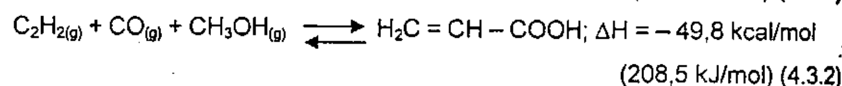
$$4HC \equiv CH + 4ROH + Ni(Co)_4 + 2HCl \longrightarrow 4H_2C = CH - COOR + NiCl_2 + H_2$$

– la presiune joasă, în prezenţa catalizatorului de tetracarbonil de nichel; după ce s-a pornit reacţia menţionată, se introduc în continuare noi cantităţi de oxid de carbon şi acetilenă. Până la 80% din carbonilul total provine din oxidul de carbon gazos.

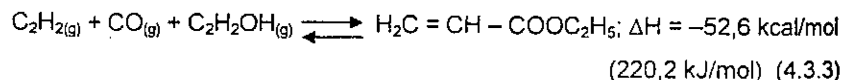
Pentru următoarele trei reacţii (efecte termice la 298 K):



$$C_2H_{2(g)} + CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2C = CH - COOH; \Delta H = -49,8 \text{ kcal/mol (208 kJ/mol)} \quad (4.3.1)$$



$$C_2H_{2(g)} + CO_{(g)} + CH_3OH_{(g)} \rightleftharpoons H_2C = CH - COOH; \Delta H = -49,8 \text{ kcal/mol (208,5 kJ/mol)} \quad (4.3.2)$$



$$C_2H_{2(g)} + CO_{(g)} + C_2H_2OH_{(g)} \rightleftharpoons H_2C = CH - COOC_2H_5; \Delta H = -52,6 \text{ kcal/mol (220,2 kJ/mol)} \quad (4.3.3)$$

valorile constantelor de echilibru calculate din contribuţii de grup, la diferite temperaturi, sunt date în tabelul 4.3.2.

Tabelul 4.3.2

Valorile constantelor de echilibru la 1 atm

Reacţia	Temperatura [°C]					
	25	100	150	200	250	300
(4.3.1)	$1,023 \cdot 10^{28}$	$4,365 \cdot 10^{15}$	$1,479 \cdot 10^{9}$	$2,553 \cdot 10^{9}$	$1,542 \cdot 10^{7}$	$2,089 \cdot 10^{5}$
(4.3.2)	$7,24 \cdot 10^{25}$	$2,88 \cdot 10^{18}$	$1,09 \cdot 10^{15}$	$1,95 \cdot 10^{12}$	$1,26 \cdot 10^{10}$	$1,55 \cdot 10^{8}$
(4.3.3)	$5,370 \cdot 10^{27}$	$8,913 \cdot 10^{19}$	$1,905 \cdot 10^{16}$	$2,399 \cdot 10^{13}$	$1,096 \cdot 10^{11}$	$1,230 \cdot 10^{9}$

Variaţia constantelor de echilibru cu presiunea este dată în tabelul 4.3.3.

Tabelul 4.3.3

Efectul presiunii asupra constantei de echilibru

Reacţia	Constanta de echilibru	Presiunea [atm]					
		1	15	25	35	50	60
(4.3.1)	$Kp_1 \cdot 10^9$ la 200°C	2, 55	–	3, 517	4, 555	7, 336	11, 678
(4.3.2)	$Kp_2 \cdot 10^{12}$ la 200°C	1, 95	–	2, 40	2, 60	3, 25	3, 03
(4.3.3)	$Kp_3 \cdot 10^{16}$ la 150°C	1, 905	2, 166	2, 374	2, 582	2, 602	–

Sinteza derivaţilor acrilici din acetilenă, oxid de carbon şi apă, respectiv alcooli, se execută industrial în prezenţă de catalizatori, metale şi compuşi metalici care pot forma carbonili. Condiţiile optime depind de sistemul supus reacţiei şi de sistemul catalitic.

Pentru diverse sisteme catalitice se dă conversia alcoolului şi acetilenei la acid acrilic în tabelul 4.3.4, la acrilat de metil în tabelul 4.3.5 şi la acrilat de etil în tabelul 4.3.6.

Tabelul 4.3.4

Conversia acetilenei la acid acrilic

Acetilenă 0, 1005 mol; apă 0, 833 mol; presiunea iniţială 15 atm timp de reacţie 3 h

Catalizatorul	Presiunea maximă [atm]	Temperatura [°C]	Cantitatea [g]	Conversia acetilenei	
				Acid acrilic	Acetaldehidă
$NiJ_2 : SiO_2$ ($Ni : SiO_2$; 70 : 30)	35	205	5	8, 56	2, 71
$CoJ_2 : SiO_2$ ($Co : SiO_2$; 50 : 50)	48	230	5	3, 45	9, 25
$FeJ_2 : SiO_2$ ($Fe : SiO_2$; 50 : 50)	39	220	5	4, 97	9, 25
Naftenat de nichel	40	220	2	14, 21	6, 99
Naftenat de cobalt	42	220	2	2, 07	6, 99
Naftenat de fier	42	220	2	2, 35	7, 44

Tabelul 4.3.5

Conversia alcoolului şi a acetilenei la acrilat de metil

Acetilenă 0, 1005 mol; metanol 0, 37 mol; oxid de carbon 0, 103; presiunea iniţială 15 atm

Catalizatorul	Presiunea maximă [atm]	Temperatura [°C]	Timpul de reacţie [h]	Cantitatea [g]	Conversia metanolului la ester [%]	Conversia acetilenei [%]	
						Ester	Acid
$NiJ_2 : SiO_2$ ($Ni:SiO_2$; 50:50)	37	170	4	5	12,8	47,3	3,2
$NiBr_2 : SiO_2$	36	170	4	5	8,8	32,3	2,8
$NiCl_2 : SiO_2$	40	170	4	5	1,9	8,1	0,7

Tabelul 4.3.5 (continuare)

CoI_2 : SiO2 ($Co:SiO_2$; 50:50)	56	255	4	5	1,5	5,5	–
FeI_2 : SiO_2 ($Fe:SiO_2$; 50:50)	57	255	4	5	2,5	9,1	2,1
Naftenat de nichel	52	280	2	2	7,7	28,3	–
Naftenat de cobalt	55	280	4	2	2,7	9,9	–
Naftenat de fier	57	280	4	2	2,6	9,5	–

Tabelul 4.3.6

Conversia alcoolului şi a acetilenei la acrilat de etil
Acetilenă 0, 1005 mol; oxid de carbon 0, 103 mol; etanol 0, 258 mol; presiunea iniţială 15 atm

Catalizatorul	Presiunea maximă [atm]	Temperatura [°C]	Durata reacţiei [h]	Cantitatea [g]	Conversia alcoolului la ester [%]	Conversia acetilenei [%]	
						Ester	Acid
1	2	3	4	5	6	7	8
Soluţie NiJ_2 cu 13, 45%Ni	23	135	2	3	16,68	42,84	2,62
NiJ_2 : SiO_2 Ni : SiO_2 : 50 : 50)	23	135	1,5	5	23,94	61,34	1,10
NiBr : SiO_2; 50 : 50	23	135	2	5	18,78	48,21	1,93
$NiCl_2$	24	135	2	5	2,75	7,01	1,38
Acetat de nichel	60	305	3	5	8,17	20,97	1,79
Naftenat de nichel	36	255	2	2	18,39	47,21	3,45
CoJ_2 : SiO_2; 50 : 50	49	255	2	5	5,54	14,21	1,66
Naftenat de cobalt	46	280	3	2	3,14	8,05	1,89
Fe_2O_3 : SiO_2 (Fe : SiO_2; 50 : 50)	54.	255	3	5	4,72	12,13	1,52
Naftenat de fier	48	305	3	2	3,72	9,56	0,27
Ni redus SiO_2 (Ni : SiO2; 50 : 50)	34	135	2	5	0,97	2,46	–
Co redus SiO_2	47	255	3	5	0,66	1,69	–
Fe redus SiO_2	47	255	3	5	0,74	1,89	–
Carbonil de cobalt	47	255	3	2	0,81	2,88	–

În cazul sintezei acidului acrilic, temperatura optimă de reacţie depinde de natura catalizatorului şi este, în general, de 210–230 °C (fig. 4.3.1, a); formarea produşilor gazoşi crescând cu ridicarea temperaturii. Curbele sunt construite pentru presiunea de 15 atm, raport în catalizator, metal: SiO_2 de 50 : 50, în greutate, raport molar C_2H_2 : CO : H_2O de 1 : 1 : 8, 33, volumul de apă 15 cm^3 şi timp de reacţie de 3 h.

Presiunea iniţială de circa 15 atm este optimă pentru toţi catalizatorii, cea de lucru depinzând de temperatură şi variind în funcţie de catalizator (fig. 4.3.1, b).

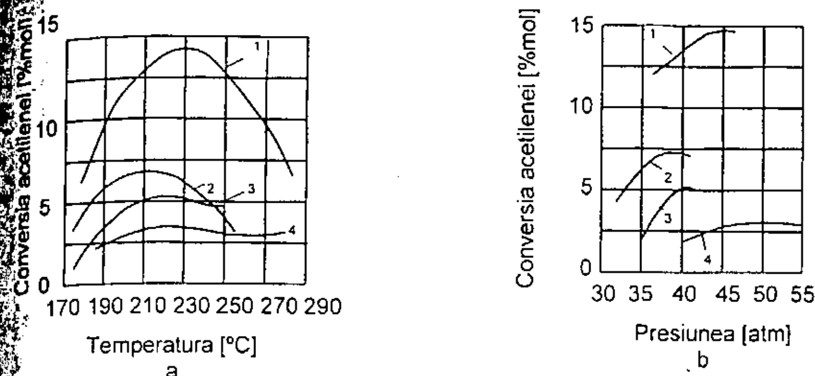


Fig. 4.3.1. Variaţia conversiei acetilenei la formarea acidului acrilic: a – în funcţie de temperatură; b – în funcţie de presiune; 1 – naftenat de nichel; 2 – NiJ_2/SiO_2; 3 – FeJ_2/SiO_2; 4 – CoJ_2/SiO_2.

Cantitatea de catalizator nu depăşeşte – pentru condiţii optime – cea indicată în tabelul 4.3.3, deoarece creşte formarea de acetaldehidă, cu cantitatea de apă prezentă (tabelul 4.3.7): la un raport de acetilenă: oxid de carbon de 1 : 1 cantitatea optimă de apă este de 0,831/0, 1 mol acetilenă.

Tabelul 4.3.7

Influenţa cantităţii de apă la sinteza acidului acrilic
Catalizator NiJ/SiO (Ni : SiO; 50 : 50) CH 0, 1005 mol; Oxid de carbon 0,103 mol; temperatura 205 °C; presiunea iniţială 15 atm; presiunea maximă 37 atm; 5 g catalizator

Conversia acetilenei [% mol]	Apă [mol]		
	0,5555	0,8325	1,110
Acid acrilic	5,11	6,76	5,66
Acetaldehidă	3,38	4,28	5,19

Rezultatele obţinute în condiţiile de reacţie descrise în tabelele 4.3.3 şi 4.3.6 au valoare orientativă şi nu sunt susceptibile de valorificare industrială, datorită cantităţilor mari de acetaldehidă formată.

În cazul sintezei esterilor acrilici, în care apa este înlocuită cu un alcool, concluziile sunt asemănătoare. Pentru acrilat de metil catalizatorii optimi sunt sărurile de nichel, dintre care NiJ_2 prezintă maximum de activitate la un raport Ni : SiO_2 de 50 : 50.

Temperatura optimă de reacţie diferă după sistemul catalitic (fig. 4.3.2), pentru fiecare catalizator, cantitatea de produşi gazoşi de descompunere crescând cu temperatura, ca urmare a formării şi descompunerii simultane

a esterilor acrilici. Ca şi în cazul acidului acrilic, presiunea iniţială optimă este de circa 15 atm, presiunea optimă de reacţie depinzând de temperatura optimă de reacţie. Timpul de reacţie optim este de circa 4 h în cazul halogenurilor de nichel.

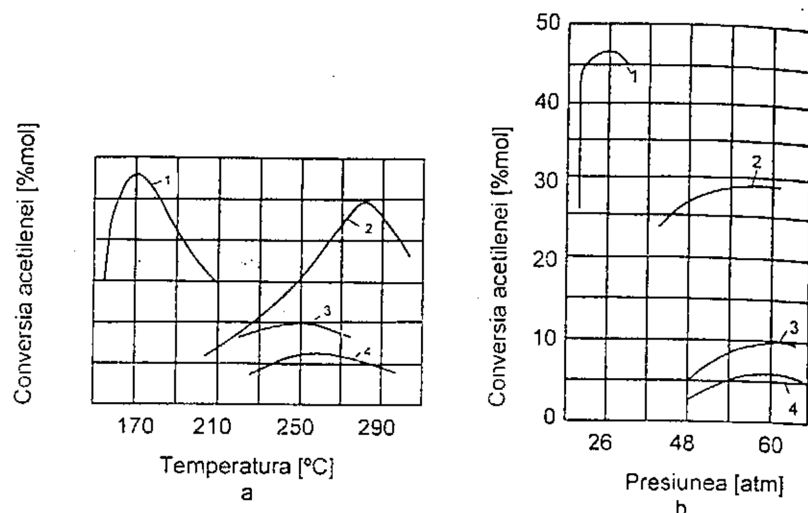


Fig. 4.3.2. Variaţia conversiei acetilenei la formarea acrilatului de metil, pentru un raport molar C_2H_2 : CO : CH_3OH de 1 : 1 : 3 : a – în funcţie de temperatură: 1 – Ni/SiO_2 (300°C, 5 g); 2 – naftenat de nichel (400°C, 2 g); 3 – CoJ_2/SiO_2 (400°C, 5 g); 4 – FeJ_2/SiO_2 (400°C, 5 g); b – în funcţie de presiune: 1 – NiJ_2/SiO_2 (170°C, 5 g, 4 h); 2 – naftenat de nichel (280°C, 2 g, 2h); 3 – CoJ_2/SiO_2 (255°C, 5 g, 4 h); 4 – FeJ_2/SiO_2 (255°C, 5 g, 4 h).

Pe măsură ce cantitatea de metanol prezentă se măreşte, conversia creşte (tabelul 4.3.8); prezenţa apei în metanol reduce conversia (tabelul 4.3.9).

Tabelul 4.3.8

Efectul proporţiei de metanol asupra conversiei acetilenei
NiJ2/SiO2 (Ni : SiO2; 50 : 50) acetilenă 0,1005 mol; temperatura de reacţie 170 °C; oxid de carbon 0, 1030 mol; presiunea iniţială 15 atm; timpul de reacţie 4 h

Metanol [mol]	Conversia acetilenei [%]		Conversia metanolului [%]
	la acrilat de metil	la acid acrilic	
0,183	6,8	1,1	3,7
0,244	7,4	1,0	3,0
0,293	13,2	1,0	4,5
0,366	47,3	3,2	12,8
0,488	42,2	2,5	8,6

Tabelul 4.3.9

Efectul proporţiei de metanol asupra conversiei acetilenei
Metanol 0, 37 mol

Apă în metanol [%]	Conversia acetilenei [%]		Conversia metanolului [%]
	la acrilat de metil	la acid acrilic	
0,5	47,3	3,2	12,8
9,0	21,4	2,4	5,8

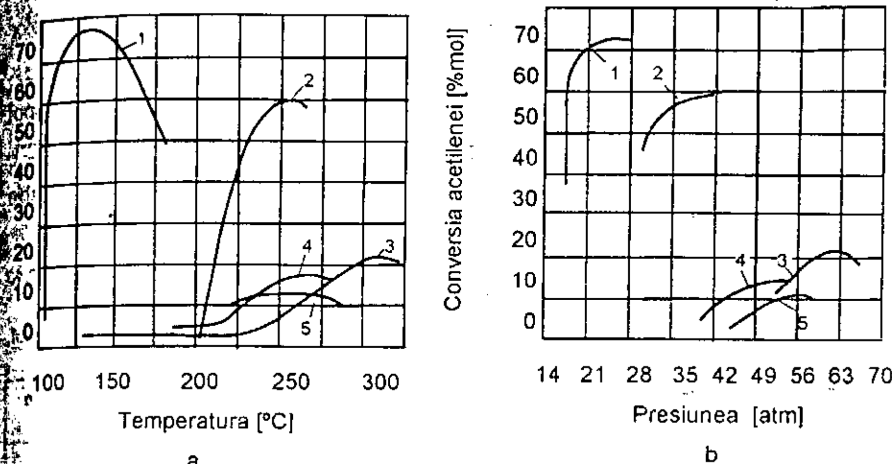


Fig. 4.3.3. Variaţia conversiei acetilenei la formarea acrilatului de etil: a – în funcţie de temperatură; b – în funcţie de presiune (raport în greutate metal: gel de silice 50 : 50, raport molar C_2H_2 : CO : C_2H_5OH = 1:1:2, 58); 2 – naftenat de nichel; 3 – acetat de nichel; 4 – COJ_2; 5 – FeJ_2/SiO_2.

În reacţia semicatalitică, peste amestecul iniţial stoichiometric, se introduc cantităţi suplimentare de acetilenă şi oxid de carbon. Reacţia iniţială, stoichiometrică, este o reacţie omogenă autocatalitică, caracterizată printr-o perioadă de inducţie, cu activarea sistemului catalitic. Dacă la terminarea ei, în amestecul de reacţie se introduc continuu noi cantităţi de acetilenă-oxid de carbon, apare o perioadă intermediară de reacţie rapidă, urmată de stabilirea unei reacţii cu viteză staţionară, pînă la dezactivarea sistemului catalitic. Reacţia chimică nu este etapă determinantă de viteză a sistemului, deoarece ridicarea temperaturii, mărirea excesului de alcool sau a cantităţii de carbonil de nichel nu modifică sensibil conversia, care se menţine la 85%. Factorul determinant este difuziunea oxidului de carbon în lichid, viteza de reacţie crescând de cinci ori la mărirea intensităţii agitării, de la 490 la 1010 rot/min. Există un nivel de agitare sub care viteza de difuziune în lichid a celuilalt reactant limitativ (acidul clorhidric) devine determinantă de viteză şi, în acest caz, excesul de oxid de carbon duce la

dezactivarea sistemului catalitic. Transferul de masă din faza gazoasă a acetilenei nu influenţează cinetica de reacţie, la un exces de acetilenă de 40% formându-se polimeri care blochează catalizatorul.

Produşii de reacţie conţin şi acetaldehidă, polimeri ai acetilenei, etenă, etan, dioxid de carbon, urme de metan şi hidrogen.

La sinteza esterului etilic influenţele temperaturii şi presiunii sunt asemănătoare cu cele constatate la sinteza acidului acrilic (fig. 4.3.7), presiunea iniţială optimă fiind de 15 atm, cea maximă depinzând de temperatură.

Mărirea duratei de staţionare în reactor favorizează formarea gazelor (C_2H_4, C_2H_6, CO_2, H_2), ceea ce duce la scăderea randamentului.

Din tabelul 4.3.10 se vede că odată cu creşterea cantităţii de etanol introdus, conversia acetilenei la acrilat de etil creşte până la 63% şi apoi rămâne practic constantă; conversia tuturor reactanţilor creşte sensibil când cantitatea de etanol creşte de la 0,170 la 0,258 mol. Este necesară o concentraţie minimă a reactanţilor lichizi, sub care randamentul scade apreciabil.

Tabelul 4.3.10

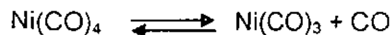
Influenţa cantităţii de etanol asupra conversiei acetilenei
NiJ/SiO (Ni : SiO; 50 : 50), acetilenă 0, 0818 mol; oxid de carbon 0, 0838 mol, temperatura 135°C; timpul de reacţie 2 h

Cantitatea de etanol [mol]	Conversia acetilenei [%]		Conversia etanolului la acrilat de etil [%]
	la acrilat de etil	la acid acrilic	
0,085	4,79	–	4,53
0,170	12,15	0,34	6,22
0,258	62,13	4,60	19,59
0,340	63,24	4,94	14,95

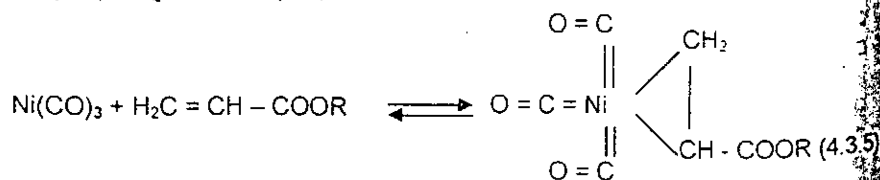
Catalizatorul poate fi reactivat prin adăugare de apă în cantitatea mică.

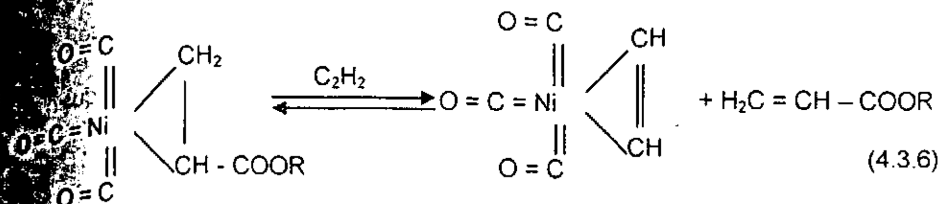
În multe cazuri au loc şi polimerizări, mai ales în cazul acrilatului de etil; de asemenea, polimerizează şi acetilena. Prezenţa apei în etanol este nedorită, deoarece determină o scădere mare a conversiei acetilenei.

Mecanismul propus constă în discocierea tetracarbonilului de nichel urmată de adiţia acrilatului prezent în reacţie. Din complexul format, acrilatul este dizlocuit de acetilenă:

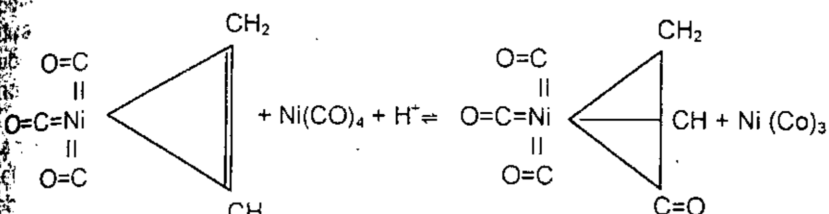


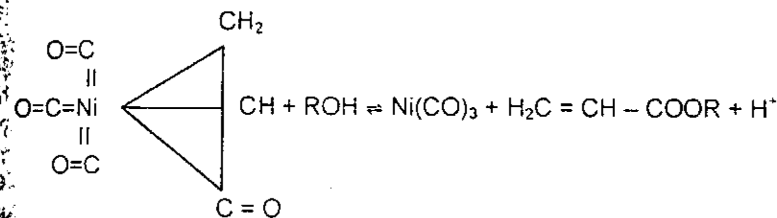
$$Ni(CO)_4 \rightleftharpoons Ni(CO)_3 + CO \quad (4.3.4)$$





Complexul cu acetilenă primeşte oxid de carbon de la noua moleculă de tetracarbonil de nichel, iar noul complex format reacţionează cu alcoolul formând acrilat şi tricarbonil de nichel, cu care se reîncepe ciclul:





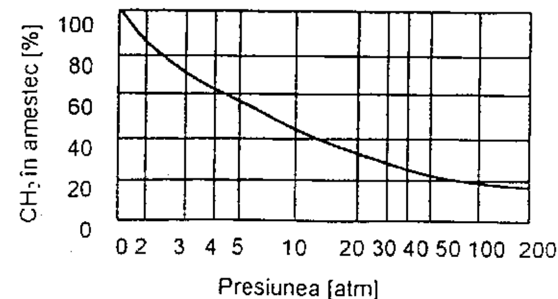
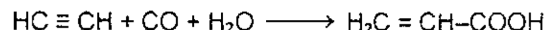


Fig. 4.3.4. Presiunea limită de descompunere pentru amestecul acetilenă-oxid de carbon.

Reacția (4.3.4) reface tetracarbonilul de nichel, care este donor de carbonil.

În reacțiile ulterioare ale compuşilor intermediari se formează produși secundari – ester propionic şi vinilpropionic, cu descompunerea simultană a carbonilului de nichel până la ioni de Ni^{2+}.

Pentru efectuarea reacției:



$$HC \equiv CH + CO + H_2O \longrightarrow H_2C = CH\text{–}COOH$$

drept catalizator se foloseşte bromură de nichel, în concentrație sub 0,1% în prezență de activatori (amidele acizilor carboxilici, compuşi de seleniu, de cupru), formându-se în reacție carbonilul de nichel. Procedeul catalitic necesită măsuri speciale de protecție, lucrându-se cu acetilenă sub presiune care, la disociere explozivă, determină o creştere de presiune de circa 10 ori, iar în cazul detonației poate determina presiuni de 50–100 ori mai înalte.

Detonația se evită prin compartimentarea spațiilor goale din reactor şi din instalație, în care acetilena este sub presiune, şi umplerea lor cu inele. Nu se poate lucra însă la presiuni sub cele corespunzătoare domeniului de detonație (raport acetilenă: oxid de carbon 1:1, 60 atm), deoarece în aceste condiții, productivitatea este mai mică.

Dacă amestecul de gaze are sub 25% acetilenă, se poate lucra la presiuni destul de înalte, fără descompuneri (fig. 4.3.8). Ca urmare, s-a putut lucra la 200 atm şi circa 300 °C, cu un amestec format din 17–20% acetilenă şi 80–83% oxid de carbon, cu productivități de 10–15 kg acid/l.h. Totuşi, această modificare a raportului de reactanți determină apariția unor reacții secundare nedorite.

Presiunile înalte de acetilenă pot fi evitate prin efectuarea reacției într-un dizolvant (de exemplu tetrahidrofuran). Se prepară întâi, la presiune joasă şi presiune ambiantă, o soluție de acetilenă în tetrahidrofuran, care poate fi încălzită fără pericol de explozie la temperatura de lucru. Oxidul de carbon este comprimat şi trimis separat la reactor. Gazele nereacționate conțin cantități mici, nepericuloase, de acetilenă care sunt recirculate (fig. 4.3.5).

Reactorul constă dintr-un cilindru înalt, de presiune, căptuşit cu oțel aliat. El este umplut cu tetrahidrofuran, cu circa 6% apă, cu care formează un azeotrop. În reactor se introduce oxidul de carbon împreună cu gazul de recirculare, în special acetilenă.

Acetilena, comprimată la câteva atmosfere este dizolvată în tetrahidrofuran. Gazele inerte sunt evacuate pe la partea superioară a reactorului, fiind mai întâi spălate sub presiune cu tetrahidrofuran rece, pentru reținerea substanțelor organice antrenate.

Amestecul de reacție lichid este expandat într-o coloană de degazare împreună cu tetrahidrofuranul de la turnul de spălare. Gazele degazate sunt spălate cu apă pentru eliminarea tetrahidrofuranului şi recirculate.

Soluția degazată este distilată, separându-se tetrahidrofuranul sub formă de azeotrop cu apă.

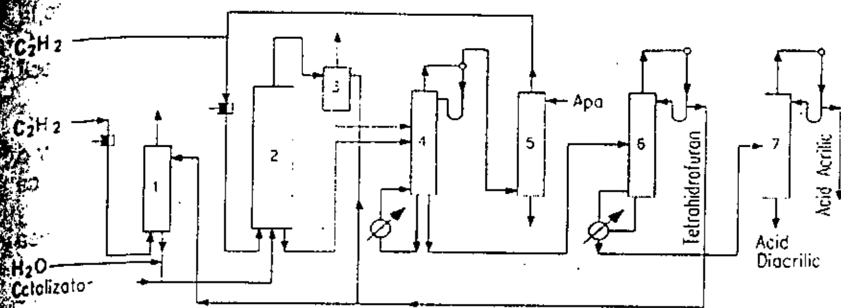


Fig. 4.3.5. Schema instalației de obținere a acidului acrilic din acetilenă, oxid de carbon în mediu de tetrahidrofuran:
1 – saturator; 2 – reactor; 3 – vas pentru spălare sub presiune; 4 – coloană de degazare; 5 – vas pentru spălarea gazului; 6 – coloană de separare a dizolvantului; 7 – coloană de distilare a acidului acrilic.

Coloană are un evaporator de mare intensitate, din care se separă acidul acrilic brut. Într-o altă coloană se separă acidul acrilic distilat, reziduul fiind constituit în special din acidul diacrilic, care poate fi scindat termic la acid acrilic.

Reacția decurge cu un randament de circa 90% față de acetilenă şi 85% față de oxid de carbon. Consumul de catalizator este mic şi separarea nu este economică; de asemenea, pierderile în tetrahidrofuran sunt mici.

Instalația are un grad avansat de automatizare pentru evitarea atingerii concentrațiilor periculoase, unele utilaje – saturatorul – sunt calculate la presiuni mult superioare celor de lucru.

Condițiile optime pentru efecuarea sintezei esterilor, după procedeul semicatalitic, sunt: temperatura de 30–50 °C, raporturile de reactanți acetilenă oxid de carbon de 1,01–1,1:1; $HCl:N(CO)_4$ de 1:1,01–1,2 şi alcool; oxid de carbon de 1,1–3:1. Alcoolul are, de asemenea, rol de dizolvant pentru a îmbunătăți fluiditatea sistemului. Instalația, care funcționează continuu se compune din trei părți: sinteză, separare, purificare.

Partea de sinteză este formată dintr-un reactor prevăzut cu agitare, reactanții fiind introduşi pe la partea inferioară, şi o coloană de spălare a gazelor rezultate din reacție (gaze inerte, impuritățile din reactanți, carbonil de nichel antrenat, urme de acrilat şi alcool) în scopul recuperării materialelor antrenate. Spălarea se efectuează cu alcool care, după ce străbate coloana de sus în jos, intră în reactorul de esterificare.

Separarea se realizează într-o coloană de extracție. Agentul de extracție pentru alcool îl constituie soluția apoasă de săruri de nichel provenită de la recirculare. Din coloana de extracție soluția de săruri de

nichel bogată în alcool trece printr-o serie de coloane de distilare pentru separarea alcoolului, din care o parte se trimite spre coloana de extracție, iar altă parte spre instalația de fabricare a carbonilului de nichel.

Cea mai mare parte din soluția care conține acrilat brut se trimite la purificare. Soluția se spală întâi cu o soluție de carbonat de sodiu pentru neutralizarea urmelor de acid clorhidric și acid acrilic și apoi se trece continuu printr-o serie de coloane de distilare.

Într-o primă coloană se elimină ca fracțiuni de vârf mici cantități de apă, hidrocarburi ușoare etc. Acrilatul de la baza primei coloane trece într-o coloană de distilare sub vid, din care se evacuează fracțiunea de vârf ca produs final.

În sistem se mai găsește o a treia coloană de distilare, de asemenea sub vid, în care intră materialul de la baza coloanei a doua. Materialul bogat în acrilat, evacuat pe la vârful acestei coloane, se recirculă pentru alimentarea coloanei a doua. Pentru prevenirea polimerizării acrilatului, în diferite puncte ale instalației sunt introduse mici cantități de inhibitor.

În figura 4.3.6 este reprezentată schema unei instalații de sinteză a acrilatului de metil din acetilenă, oxid de carbon și alcool.

Fabricarea acidului acrilic din propenă

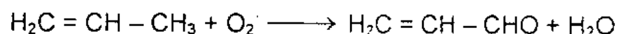
Oxidarea catalitică a propenei conduce la obținerea acidului acrilic pe două căi:

- indirect, prin intermediul acroleinei, care apoi se oxidează la acid acrlic
- direct, prin oxidarea propenei la acid acrilic, obținându-se ca produs secundar acoleina care, după oxidare, se recirculă în sistem, obținându-se în final numai acid acrilic.

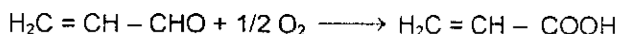
Oxidarea propenei, a acroleinei sau a amestecului acestora la acid acrilic se poate realiza fie în fază lichidă, fie în fază gazoasă, cu oxigen molecular sau cu aer, în funcție de condițiile locale și de costul oxigenului disponibil.

Obținerea acidului acrilic prin intermediul acroleinei

Acest procedeul implică oxidarea propenei la acroleină și oxidarea acroleinei la acid acrilic.

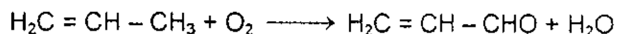


$$H_2C = CH - CH_3 + O_2 \longrightarrow H_2C = CH - CHO + H_2O$$



$$H_2C = CH - CHO + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2C = CH - COOH$$

Oxidarea propenei la acroleină



$$H_2C = CH - CH_3 + O_2 \longrightarrow H_2C = CH - CHO + H_2O$$

Reacția are loc în fază gazoasă, în prezență de catalizatori în strat fix sau fluidizat cu aer sau cu oxigen. Condițiile optime sunt la 350–360 °C, când conversia atinge 70–80%, cu un randament de maximum 80%. Dintre toate metalele încercate drept catalizatori, randamentele cele mai bune se obțin cu cupru.

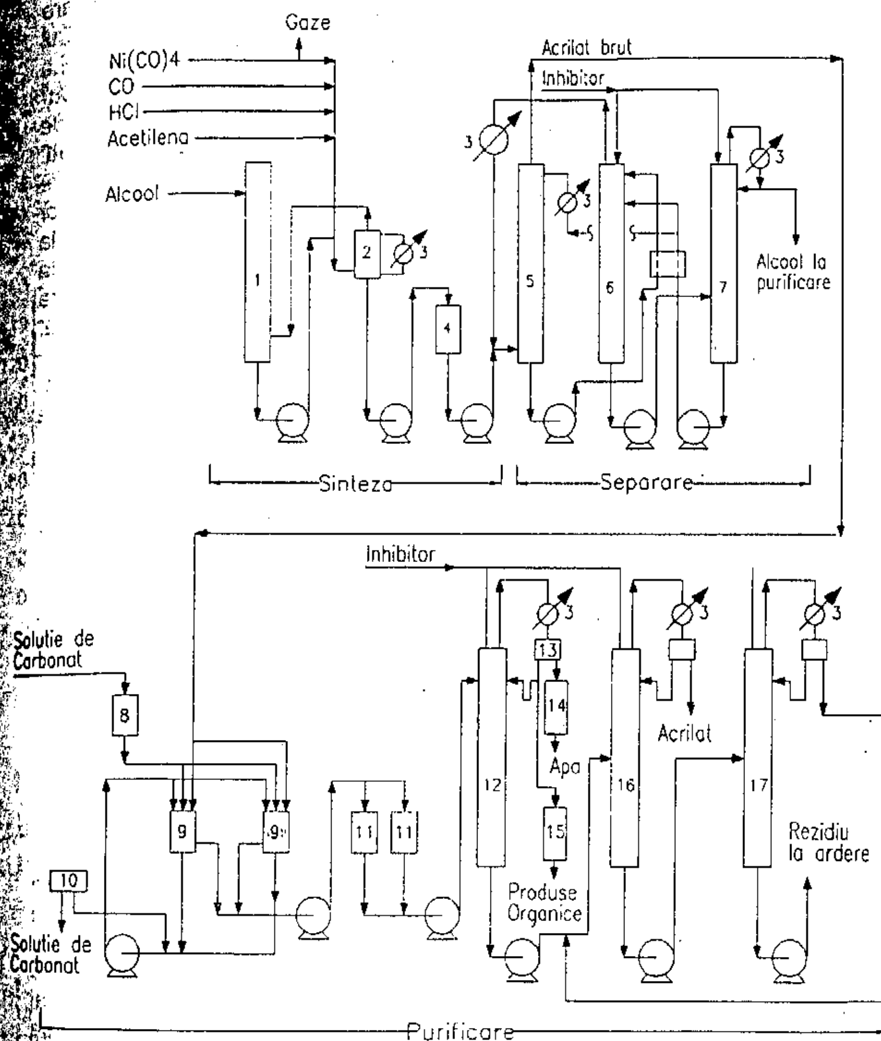


Fig. 4.3.6. Schema instalației de sinteză a acrilatului de metil din acetilenă, oxid de carbon și alcool

1 – coloană pentru spălarea gazelor; 2 – reactor; 3 – schimbător de căldură;4, 10 – rezervoare intermediare; 5 – coloană de extracție; 6 – coloană de rectificare; 7 – coloană de separare a soluției de NiCl₄; 8 – vas de măsură, 9 – vase de neutralizare; 11 – rezervor de acrilat brut; 12 – coloană de distilare pentru treapta I; 13 – vas de separare; 14 – separator de apă; 15 – separator pentru faza organică; 16 – coloană de distilare pentru treapta II; 17 – coloană de distilare pentru treapta III.

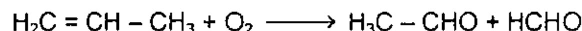
Activitatea catalizatorului depinde de compoziția sa instantanee, care este în funcție de temperatură. În domeniul 300– 400 °C, raportul Cu^{II} – Cu^{I} (catalizator 0,5–5% compuşi de cupru pe SiC) creşte de la 0,35 la 3%. La temperaturi mai înalte, propena este total oxidată. Proporția relativă de Cu^{II} în catalizator creşte cu viteza de volum a gazului. Propena este oxidată de oxidul de cupru, care se reduce la oxid cupros ce se regenerează continuu. Concluziile folosirii unei propene cu ^{14}C asupra mecanismului de oxidare (catalizator 0,1–1% Cu/SiC) arată posibilitatea existenței reacțiilor succesive de oxidare a propenei la acroleină şi oxidarea mai departe la dioxid de carbon, odată cu reacția paralelă de oxidare directă a propenei la dioxid de carbon. După alți autori, reacția decurge numai după schema succesivă, acroleina constituind produsul intermediar la oxidare înaintată. Atomul de carbon marcat al propenei se regăseşte în carbonilul acroleinei.

Catalizatorii de oxidare a acroleinei la acid acrilic, în fază gazoasă, sunt constituiți din combinații ale molibdenului cu alte metale. Printre acestea menționăm următoarele:

- oxizi de Mo şi Sn, Ti, V, Ce, W, Pe, Ni sau Bi;
- fosfomolibdați şi săruri de Sn, Bi, Sb şi cobalt molibdate, sisteme pe bază de Mo, O, P,
- sisteme catalitice pe bază de Mo, Ti, P şi O.

Oxidarea propenei se execută în exces de propenă la 300 - 450 °C, la un raport molar C_3H_3 : O_2 de 6:1 – 4:1 şi 50% diluanți, de preferință vapori de apă.

În condiții corespunzătoare, circa 60-65% se transformă în acroleină, 5-15% în alte aldehide, după reacția:



$$H_2C = CH - CH_3 + O_2 \longrightarrow H_3C - CHO + HCHO$$

şi 25–35% în CO_2, CO şi apă, conversia fiind de 5–10%.

Reacția are loc în reactoare multitubulare, cu catalizator în strat fix (oxid cupros pe suport). În figura 4.3.7 este reprezentată variația cu temperatura a timpului de contact, a productivității şi a căldurii degajate pentru obținerea unui randament în aldehide de 75%, pornind de la un amestec format din 42% propenă, 8% oxigen şi 50% vapori de apă. Se preferă lucrul la temperaturi mai înalte pentru a avea viteze mari de reacție şi deci reactoare de volum mic, deşi în aceste condiții au loc arderi mai avansate. Dificultățile principale sunt determinate de dispersia căldurii de reacție (pentru a evita supraîncălzirile locale ducând la formare de dioxid de carbon) şi coroziunea oxidului de fier promovând combustia totală.
Pentru rezolvarea acestor probleme s-a lucrat în aparatură de cupru (tuburi de 10 m. lungime şi 3 mm. diametru interior scufundate în băi de difenil-difeniloxid, la fierbere).

Se realizează în acest fel un transfer termic foarte bun, iar drept catalizator serveşte însăşi peretele interior al tubului de reacție, supus unei oxidări preliminare.

Se poate lucra în absența diluantului, obținându-se productivități mai mari. Ridicarea presiunii totale, menținând raportul componentelor (fig. 4.3.8) măreşte productivitatea aparatului. Presiunea totală optimă este de 4–8 atm având loc condensări ale aldehidelor formate. Condițiile optime sunt la 4 atm, 390 °C, un timp de contact de 0,6 s, când se ating randamente de 72–75%, la productivități de 650 g/l reactor·h, din care acroleină 520 g/l·reactor·h. În figura 4.3.9 şi 4.3.10 sunt reprezentate variațiile principalilor indici în funcție de timpul de contact şi de temperatură.

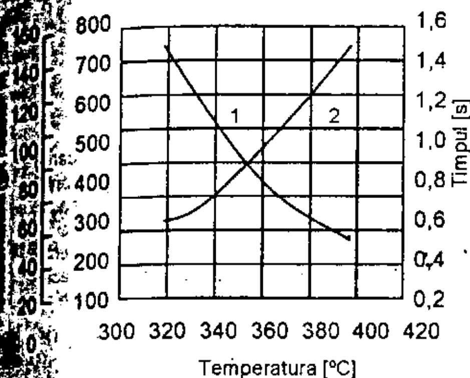


Fig. 4.3.7. Condițiile de oxidare a propenei cu oxigen:
1 – timpul de contact; 2 – productivitatea şi căldura degajată.

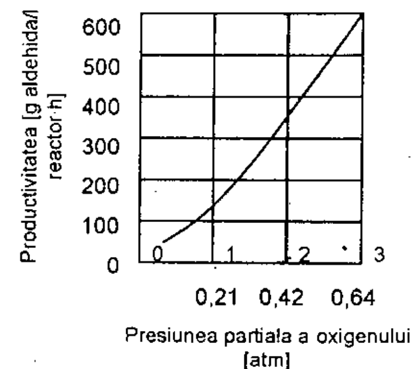


Fig. 4.3.8. Variația productivității în funcție de presiunea parțială a oxigenului la oxidarea propenei (83% propenă, 17% oxigen, randament în aldehide totale 70–75%).

Purificarea acroleinei se realizează prin distilare fracționată sau distilare extractivă cu apă. Distilarea în vid a produsului brut duce la un produs cu sub 0,4% apă şi 0,1% alte impurități.

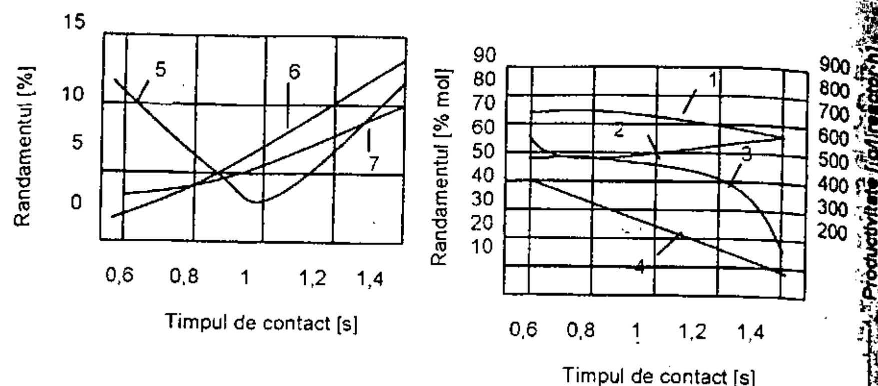
Propionaldehida se poate separa prin distilare extractivă cu furfurol.

Drept inhibitori se folosesc fenolii sau sărurile de cupru.

Oxidarea acroleinei la acid acrilic

Se pot aplica mai multe variante: tratarea acroleinei cu acid cromic şi un peroxid organic, oxidarea cu oxigen la 5 atm (proces discontinuu) cu randament de 82%, dar cea mai folosită este oxidarea în fază gazoasă cu oxigen molecular sau aer, peste catalizatori pe bază de molibdați de cobalt, de crom, de bismut sau fosfomolibdați. Se mai indică folosirea de catalizatori pe bază de Sn–Sb–Mo în raport 9:3:12 sau oxizi de Cu şi V.

Catalizatorii sunt eventual depuşi pe suporți de gel de silice. Domeniul de tempertură este cuprins între 300 şi 500 °C, vitezele de volum indicate fiind de 1500–3000 h^{-1}, obținându-se conversii de 20–30% pe trecere şi randamente de până la 85%. Se lucrează cu volume echivalente de acroleină-oxigen (în aer), reactanții fiind diluați cu 1–3 volume abur.



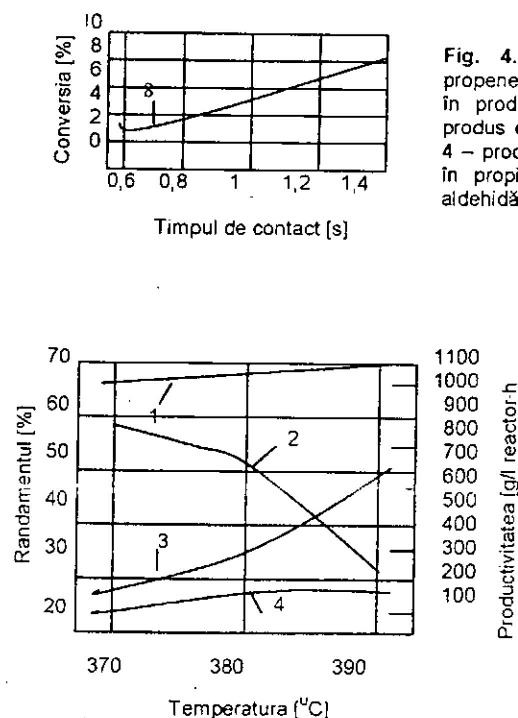


Fig. 4.3.9. Variația unor indici la oxidarea propenei cu oxigen (390°C, 4at): 1 – randamentul în produs oxidat total; 2 – productivitatea în produs oxidat total; 3 – randamentul în acroleină; 4 – productivitatea în acroleină; 5 – randamentul în propionaldehidă; 6 – randamentul în acetaldehidă; 7 – randamentul în fenolaldehidă; 8 – conversia propenei.

Conversia [%]
Temperatura [°C]

Fig. 4.3.10. Variația cu temperatura a unor indici la oxidare propenei cu oxigen (124 atm, 1,4 s): 1 — randamentul în aldehide totale; 2 – randamentul în acroleină; 3 – productivitatea în aldehide totale, 4 – productivitatea în acroleină; 5 – conversia propenei.

Schema de principiu, care cuprinde obținere acroleinei, separarea ei de gazele de recirculare, dintre care o parte se evacuează, purificarea și oxidarea acroleinei la acid acrilic se prezintă în figura 4.3.11.

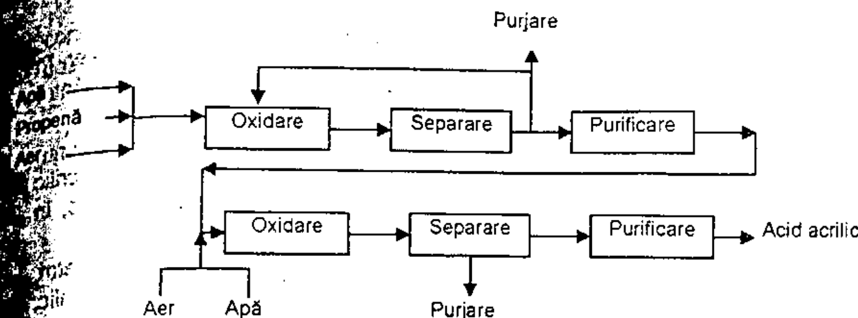


Fig. 4.3.11. Schema de operații pentru fabricarea acidului acrilic.

Soluția de acid acrilic în apă poate fi transformată în ester acrilic printr-o succesiune de operații. Acidul acrilic este extras cu un amestec alcool-ester acrilic; faza organică este fracționată în ester acrilic și acid acrilic concentrat, care se supune esterificării catalitice în prezență de inhibitori de polimerizare; după neutralizarea catalizatorului de esterificare, se distilă amestecul alcool-ester care se folosește la extracția unei noi cantități de soluție de acid acrilic. Din faza apoasă se recupereazǎ alcoolul prin distilare. Dacă nu se efectuează esterificarea, acest procedeu servește la obținerea acidului acrilic concentrat.

Unul dintre procedeele aplicate industrial pentru fabricarea acidului acrilic, care pornește de la propenă, prin oxidarea acroleinei se prezintă în figura 4.3.12.

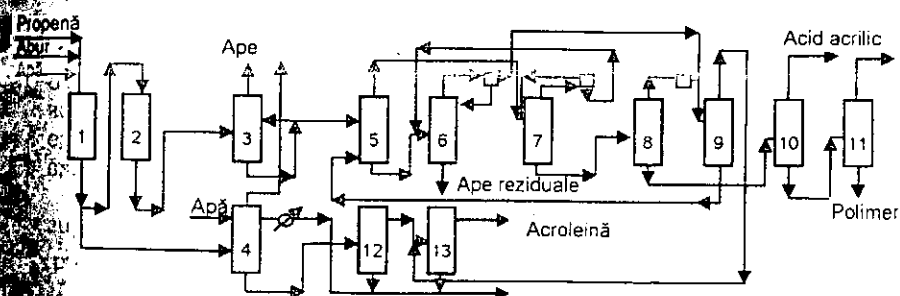


Fig. 4.3.12. Fabricarea acidului acrilic din propenă: 1, 2 – reactoare; 3,4 – coloane de absorbție; 5 – coloană de extracție; 6 – coloană distilare; 7 – coloană de anhidrizare; 8 - coloană distilare extractivă; 9 – coloană recuperare acroleină; 10, 11 – coloane separare acid acrilic; 12 – coloană separare acroleină; 13 – coloană purificare acroleină.

Obținerea acidului acrilic din propenă prin oxidare directă

Oxidarea catalitică a propenei în fază gazoasă cu oxigen sau aer, în prezența vaporilor de apă saturați, are loc la temperaturi cuprinse între 200–700 °C și presiune, obținându-se acid acrilic și acroleină care se recirculă în vederea oxidării acesteia la acid acrilic.

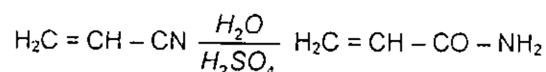
Sistemele catalitice utilizate pentru oxidarea propenei la acid acrilic sunt similare cu cele folosite pentru oxidarea acroleinei la acid acrilic, în fază gazoasă, astfel:

- amestecuri de oxizi de Mo, Bi, Fe și P, la presiune de cca 11 atm, temperaturi de 280–450 °C, conduc la randamente de 60% acid acrilic raportat la propenă;
- molibdat de Ni sau Co, în amestec cu TeO_2, la presiunea de 2–8 atm și temperatura de 300–450 °C, conduce la un randament în acid acrilic de 81% și la o selectivitate de 48% în acrilic și 19% în acroleină.
- $CoMoO_4$, TeO_2 și P_2O_5 cu sau fără suport conduc la un randament de 46,4% mol. acid acrilic și 32% mol acroleină și la un randament total față de propenă de 98,3%.

Tehnologia obținerii monomerilor acrilici din acrilonitril

Tehnologia sintezei acrilonitrilului a făcut mari progrese prin introducerea în practica industrială a procedeelor de amonoliză oxidativă a propenei. Ca atare s-au elaborat procedee industriale de sinteză a celorlalți derivați acrilici, pornind de la această materie primă.

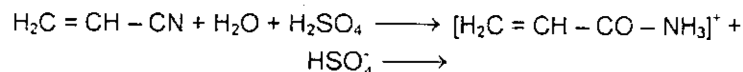
În primă fază, acrilonitrilul este supus hidrolizei parțiale în prezența acidului sulfuric, până la acrilamină:



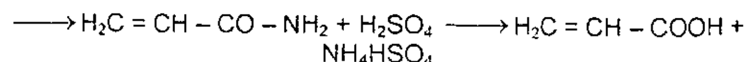
$$H_2C=CH-CN \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} H_2C=CH-CO-NH_2$$

Reacția are loc în mediu de acid sulfuric 80–90%, pentru a evita pe de o parte hidroliza prea avansată și pe de altă parte obținerea unui produs incomplet hidrolizat, la o temperatură de reacție de 80–90 °C. Acidul sulfuric se ia în mic exces (reacția fiind reversibilă), cu apă în cantități echimoleculare față de acrilonitril. Reacția este rapidă și se termină în câteva minute.

Reacția decurge prin intermediul sulfatului acrilamidei, descompus ulterior la acrilamidă care se hidrolizează la acid acrilic:



$$H_2C=CH-CN+H_2O+H_2SO_4 \longrightarrow [H_2C=CH-CO-NH_3]^+ + HSO_4^- \longrightarrow$$

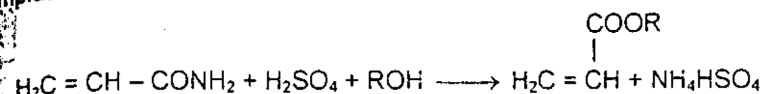


$$\longrightarrow H_2C=CH-CO-NH_2+H_2SO_4 \longrightarrow H_2C=CH-COOH + NH_4HSO_4$$

Acrilamidă se poate separa prin neutralizarea cu amoniac sau cu hidroxid de calciu, după care se filtrează sulfatul precipitat, iar soluțiile se

concentrează pentru a se obține acrilamida cristalizată. Se poate polimeriza și soluția rezultată.

Pentru obținerea altor derivați acrilici, soluția acidă de amidă se supune direct hidrolizei și esterificării, în aceeași treaptă, în coloane cu umplutură:



$$H_2C=CH-CONH_2+H_2SO_4+ROH \longrightarrow H_2C=\underset{\displaystyle COOR}{CH} + NH_4HSO_4$$

Reacția de esterificare este influențată de puritatea amidei, randamentul scăzând pe măsura scăderii concentrației și purității amidei. O atenție deosebită trebuie acordată regimului termic al coloanei de hidroliză-esterificare; temperaturile în blaz și la partea inferioară trebuie să fie suficient de înalte (150–250 °C) pentru a nu se acumula monomer, dar nu trebuie să depășească o anumită limită pentru a nu se produce esterificări nedorite sau alte reacții secundare. Temperatura de la vârful coloanei trebuie reglată astfel, încât să permită trecerea vaporilor de alcool nereacționat, apă și monomer.

Se lucrează cu un exces de 2–5 mol apă și alcool pentru a hidroliza și esterifica complet acrilonitrilul. Pentru fiecare alcool există condiții optime.

În figura 4.3.13 este reprezentată schema unei instalații continue de sinteză a derivaților acrilici prin acest procedeu.

În reactorul de amidare se introduc concomitent acrilonitrilul, acidul sulfuric și cantitatea corespunzătoare de apă. Se formează amida cu un randament de peste 95%. Din reactor, compusul amidă-acid sulfuric trece la partea superioară a coloanei de esterificare, în timp ce pe la partea inferioară se introduc alcoolul și apa în proporții optime. Pentru obținerea acizilor corespunzători se introduce numai apă. Hidroliza și esterificarea se realizează simultan prin contactul între reactanții care circulă în contracurent.

Pentru a evita polimerizările, în diversele faze ale procedeului, se adaugă inhibitori: la amidare 0,3–0,4 g/l albastru metilen, iar la esterificare 0,08% hidrochinonă și 0,006% albastru metilen.

Soluția de sulfat acid de amoniu din bază, cu un conținut mic în inhibitori și polimeri, se evacuează continuu, se neutralizează și se prelucrează pentru a se obține sulfatul de amoniu, folosit ca îngrășământ.

Pe la vârful coloanei de esterificare iese un amestec de vapori de monomer (25–55%), alcool și apă. Acest amestec se prelucrează în mai multe coloane de distilare, în funcție de compoziția și de natura alcoolului folosit separându-se amestecuri azeotrope de ester-alcool, ester-apă și redistilându-se esterul acrilic.

În prealabil, în cazul folosirii unui exces mare de alcool, se poate supune azeotropul brut la o extracție cu un amestec ester-alcool, după modul arătat la obținerea acidului acrilic din acroleină.

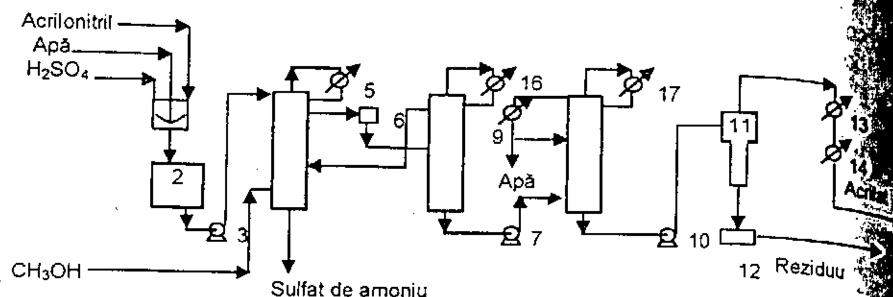


Fig. 4.3.13. Schema instalației de sinteză a acrilaților din acrilonitril:
1 – reactor cu agitator; 2 – rezervor; 3, 7, 10 – pompe; 4 – coloană de reacție; 5 – coloană de esterificare; 6 – rezervor tampon; 8 – coloană de distilare a apei; 9 – răcitor pentru distilare; 11 – evaporator cu peliculă; 12 – rezervor; 13, 14, 15, 16, 17 – condensatoare.

Amestecul de la extracție sau cel brut din coloana de esterificare – la un conținut mic de alcool – se supune separării prin distilarea acidului acrilic, format intermediar și insuficient esterificat.

Pe la vârful coloanei distilă un amestec azeotrop de monomer acrilic (acid și ester), apă și alcool care este recirculat la esterificare.

Produsul din bază este trecut într-o altă coloană, în scopul deshidratării complete. Pentru concentrarea acidului acrilic, în coloană se poate introduce un dizolvant, care cu apă formează un azeotrop cu o temperatură de fierbere mai mică decît cea a azeotropului acid acrilic-apă (100 °C).

Monomerul concentrat, rezultat ca produs de bază și conținînd ca impuritate acid acrilic, se trimite la coloana de fracționare din care se obține în vârf ester monomer pur. Randamentul total este de 85–90%.

Obținerea acrilaților superiori

Acrilații superiori, ca cei de butil sau de etilhexil, pot fi produși prin procedeul semicatalitic, din acetilenă, oxid de carbon, alcool și carbonil de nichel. În cazul cantităților relativ mici este mult mai economică producerea lor printr-o transesterificare a acrilatului de etil, prin esterificarea directă a acidului acrilic sau prin hidroliza cu esterificarea simultană a acrilonitrilului.

Esterificarea directă are loc în prezență de catalizatori (acid sulfuric, acid p-toluensulfuric).

Manipulare, depozitare, toxicitate

Atât în diferitele faze ale sintezei, cât și la depozitare, monomerii acrilici trebuie inhibați. În acest scop se folosesc inhibitori cu temperaturi de fierbere înalte (p-hidroxidifenilamină, N,N'-difenilfenilendiamină, 2,5-ditertbutilhidrochinonă sau hidrochinonă, monometileterul hidrochinonei etc), în cantități până la 200–300 ppm.

Dacă perioada de inducție pe care o dă prezența inhibitorului nu este prea îndelungată, inhibitorul nu trebuie îndepărtat, folosindu-se cantități puțin mai mari de inițiator. Efectul neplăcut asupra culorii polimerului a făcut să se treacă la folosirea numai a 15 ppm inhibitor.

Eliminarea inhibitorului se realizează pe două căi:

- prin spălarea cu soluție apoasă alcalină 1–5% (în cazul hidrochinonei) a esterilor superiori sau prin spălare cu soluție 5% de NaOH, care conține 20% NaCl în cazul esterilor inferiori, mai solubili în apă, acesta fiind procedeul preferat de dezinhibare pentru esterii superiori greu volatili;
- prin distilare, răcind monomerul condensat imediat la circa 10 °C; reziduul de inhibitor în monomer (de la 0,25%) este de circa 10 ppm (monometilhidrochinona); sunt necesare circa 4 talere teoretice.

Monomerii neinhibați se depozitează la temperaturi de sub 5 °C numai pentru timp scurt, calitatea determinându-se prin activitatea monomerului la polimerizare.

La manipularea monomerilor, mai ales la acrilatul de metil, în ventile, conducte etc, se formează un polimer poros, granular, insolubil. Acest fenomen se poate evita prin:

- aerare, trecându-se 1,5 vol/h aer uscat prin monomer pentru a asigura o saturare de 50%, cu precauții (disc de rupere etc.); monomerul nu se stochează în atmosferă de gaz inert;
- evitarea contactului cu umiditatea;
- asigurarea unor condiții corespunzătoare de depozitare (absența fierului ruginit, utilaje fără unghiuri ascuțite și spații moarte, lipsă de circulație);
- temperatura de depozitare sub 20 °C, prin ecranare de soare direct și răcire;
- adăugare de cantități suplimentare de inhibitor.

Se folosesc rezervoare de oțel inoxidabil, curățit și pasivizat, prevăzute cu răcire cu apă, cu disc de rupere sau linie de aerisire, cu uscare cu clorură de calciu și controlul temperaturii. Materialul de etanșare poate fi teflon, polietenă.

Derivații acrilici sunt substanțe iritante și toxice, deosebit de periculoase, deoarece pot fi absorbite în organism prin pielea contaminată. Se admit 10 ppm (35 mg/m^3) în aer pentru acrilatul de metil și 25 ppm (100 mg/m^3) pentru acrilatul de etil. Fiind mai puțin volatili, esterii superiori prezintă pericol mai mic.

Limitele de explozie în amestec cu aerul sunt 2,8–25% pentru acrilatul de metil și 1,8–25% pentru acrilatul de etil. Derivații acrilici prezintă pericol de explozie la contact cu flacăra, cum și pericolul polimerizării spontane.

În tabelul 4.3.11 sunt date condițiile de calitate pentru unii esteri acrilici superiori.

Tabelul 4.3.11

Condiții de calitate pentru unii esteri acrilici superiori

Condiția de calitate	Acrilat de butil	Acrilat de 2-etilhexil	Acrilat de metil	Acrilat de etil
Puritatea, %	97	97	98	98
Intervalul de distilare la 760 mm Hg °C				
inițial	144,0	213,0	78,7	97,0
5–95%	146,2–148,0	215,3–219,0	79,3–81,5	98,2–100,1
final	148,5	229,0	82,0	100,3
Indicele de refracție n^{25}_D	1,4156	1, 4330	79, 6–80, 3	99, 3–99,7
			–75	–75
Greutatea specifică la 25°C, gf/cm³	0,894	0,887	1,4003	1,4032
Aciditatea (acid acrilic),%	0,01	0,01	0,950	0,918
Apă (K. Fischer),%	0,01	0,01	0,004	0,004
			0,10	0,10
Culoarea APHA	30	75	10	10
Temperatura de inflamabilitate, °F		106	26,5	48,2

Valorile consumurilor specifice pentru producerea esterilor acrilici sunt ilustrate prin exemplul acrilatului de metil.

Pentru obținerea unei tone de acrilat de metil 99,5% sunt necesare:

– acrilonitril, t 0,955
– metanol, t 0,955
– acid sulfuric, t 2,000

și rezultă ca produs rezidual o soluție de sulfat acid de amoniu.

4.4. ACIDUL METACRILIC

Acidul metacrilic (MAA) cu formula $C_4H_6O_2$:

$$
\begin{array}{c}
\quad CH_2 \;\; O \\
\quad \| \quad \| \\
CH_3 - C - C - OH
\end{array}
$$

este un acid carboxilic, lichid incolor, cu miros neplăcut, solubil în apă caldă și miscibil cu majoritatea solvenților organici.

Acidul metacrilic a fost obținut prima dată sub formă de ester etilic prin tratarea pentaclorurii de fosfor cu esterul oxiizobutiric, dar se poate obține mai ușor prin fierberea acidului mesobrompirotartic, în prezență de alcali.

Acidul metacrilic, ca precursor pentru esterii săi și în special al metilmetacrilatului (MMA), are utilizări notabile în fabricarea unor polimeri cum sunt „Plexiglas" și „Lucite".

Producția mondială de metacrilat de metil se ridică la cca. 3 milioane de tone, și se obține în principal din acidul metacrilic ca produs intermediar [12]. Principalii producători de metacrilat de metil se prezintă în tabelul 4.4.1 [20].

Tabelul 4.4.1

Principalii producători de metacrilat de metil

Compania	Locația	Capacitatea 10^3 t/an
Europa		
Atofina	Carting, Franța	90
	Rho, Italia	90
BASF	Ludwigshafen, Germania	36
Lucite	Billingham, UK	200
Repsol ZPF	Tarragona, Spania	45
Rohn	Wesseling, Germania	90
»	Worms, Germania	190
Saratovorgsintez	Saratov, Rusia	30
Americas		
Metacril	Candeias, Brazilia	13.5
Cyro Industries	Fortier, Louisiana, US	132
Lucite	Beaumont, Texas, US	160
»	Memphis, Tennessee, US	165
Rohn and Haas	Deer Park, Texas, US	360
Asia		
Asahi Kasei	Kawasaki, Japonia	70
Formosa Plastics	Mailiao, Taiwan	70
Honam Petrochemical	Yosu, Coreea de Sud	40
Kaohsiung Monomer	Kaohsiung, Taiwan	100
Kuraray	Nakajo, Japonia	70
Kyodo Monomer	Takaishi, Japonia	40
LG MMA	Yosu, Coreea de Sud	50
Mitsubishi Gas Chemical	Niigata, Japonia	50
Mitsubishi Rayon	Ohtake, Japonia	215
Nippon Shokubai	Niihama, Japonia	80
Singapore MMA Monomer	Pulau Sakra, Singapore	53
Sumitomo Chemical	Niihama, Japonia	40

Tabelul 4.4.1 (continuare)

Sumitomo Chemical/ Nippon Shokubai	Himeji, Japonia	50
Thai MMA	Mab Ta Phut, Tailanda	55

Dintre derivații acidului metacrilic, cel mai utilizat este metacrilatul de metil, al cărui polimer întrunește proprietăți mecanice și optice deosebit de favorabile, ceea ce a dus la folisirea sa ca sticlă organică.

Copolimerii metacrilatului de metil cu alți esteri ai acidului metacrilic sau acrilic se folosesc pentru piese obținute prin operații de extrudere, injecție, la acoperiri și ca adezivi. Polimerii acidului metacrilic au întrebuințări restrânse, sub formă de emulsii adezive.

Formulele principalilor derivați metacrilici folosiți sunt următoarele:

Acid metacrilic: $H_2C=C(CH_3)-COOH$

Mono-esteri metacrilici: $H_2C=C(CH_3)-COOR'$

în care R' poate fi metil, etil, butil, izobutil, hexil, octil, nonil, decil-octil-2-etoxietil, lauril, stearil, cetostearil.

Diesteri metacrilici:

H_2C-CH_2 (legat de) $COO-C(CH_3)=CH_2$ ⟶ $CH-CH_2$ / $COO-CH=CH_2$ / CH_3

1, 3 Butilendimetacrilat

Derivați funcționali:

$H_2C=C(CH_3)-C(=O)-OCH_2-CH_2N(CH_3)_2$

Dietilaminoetilmetacrilat

$H_2C=C(CH_3)-C(=O)-O-CH_2-CH_2-N(H)(C(CH_3)_3)$

Terțbutilaminoetilmetacrilat

$H_2C=C(CH_3)-COO-CH_2-CH_2OH$

Hidroxietilmetacrilat

$H_2C=C(CH_3)-COOCH_2-CH(CH_3)-OH$

Hidroxipropilmetacrilat

$H_2C(CH_3)-CO-NH_2$

Metacrilamida

Dezvoltarea producției de metacrilat de metil se datorește atât utilizărilor cât și bazei variate de materii prime, care permite mai multe căi posibile pentru sinteza sa, conform schemei următoare:

- CH_4 —(O_2)→ CH_3OH → $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$
- CH_4 —(NH_3+O_2)→ HCN → (cu $CH_3-CO-CH_3$) $CH_3-C(CH_3)(OH)-CN$ → $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$
- C_3H_6 —(O_2)→ $CH_3-CO-CH_3$
- C_3H_6 —($-H_2$)→ $H_3C-C\equiv CH$ —(+ (CO, CH_3OH))→ $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$
- $C_2H_4+CO+H_2O$ → CH_3CH_2COOH → $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$
- $i-C_4H_8$ —(O_2)→ $(H_3C)_2C(OH)COOH$ → $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$
- $i-C_4H_8$ —(HNO_3)→ $H_2C=C(CH_3)-COOH$ → $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$
- $i-C_4H_8$ —(NH_3, O_2)→ $CH_2=C(CH_3)-CN$ → $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$

Procedeul devenit clasic este cel al sintezei din acetonă și acid cianhidric, dar procedeele care pornesc de la etenă, propenă și izobutenă reprezintă un progres.

În cele ce urmează se expune în principal obținerea metacrilatului de metil, indicându-se și posibilitățile de preparare a acidului metacrilic și esterilor săi superiori.

4.4.1. POSIBILITĂȚI DE OBȚINERE

La baza obținerii acidului metacrilic stau următoarele metode:

- sinteza din acetoncianhidrină:

$$(H_3C)_2CO + HCN \longrightarrow (H_3C)_2C(OH)CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} (H_3C)_2C(OH)COOH \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\xrightarrow{H_2O} H_2C=C(CH_3)-COOH$$

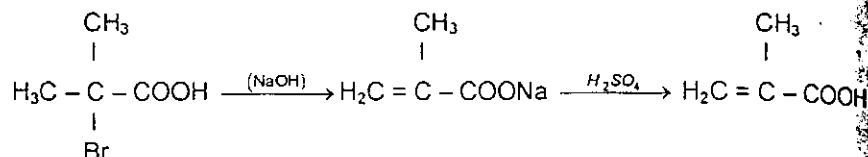
- sinteza din izobutenă, prin oxidare cu acid azotic:



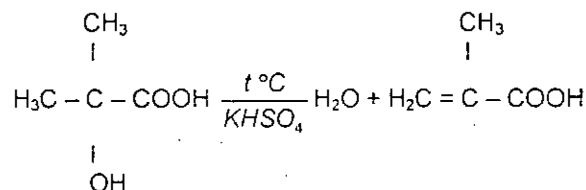
Procedeul este aplicat industrial, acidul metacrilic fiind folosit şi pentru obţinerea metacrilatului de metil [2].

Alte procedee care prezintă un interes limitat sunt:

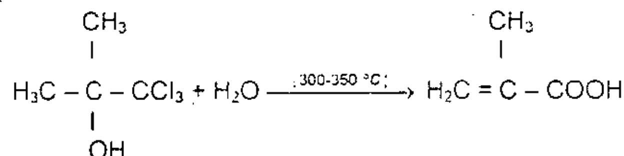
- din acidul izobutiric α-halogenat, prin tratare cu alcalii pentru eliminarea halogenului



- deshidratarea acidului hidroxiizobutiric prin tratarea la cald cu sulfat acid de potasiu sau de sodiu:



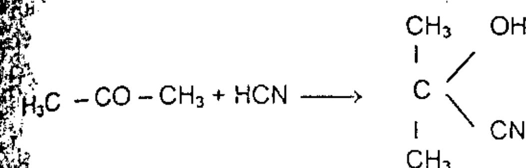
- prin trecerea unui amestec de vapori de triclortertbutilalcool şi vapori de apă peste fosfaţi alcalini la 300–350 °C:

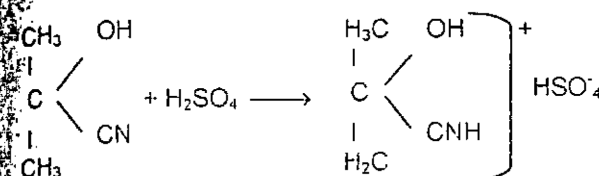


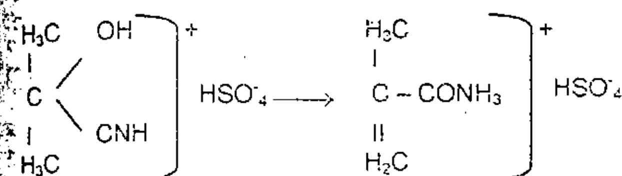
- prin dehidrogenarea aldehidei izobutirice la 200–250°C, pe un catalizator care conţine un amestec de metale (Cu, Cr, Zn, Cd), se formează metacroleină, care, oxidată în condiţii blânde formează acid metacrilic. Oxidarea se conduce pe catalizator de W, Mo cu acid fosforic şi boric sau de Cu-Ni obţinându-se un randament de 96%.

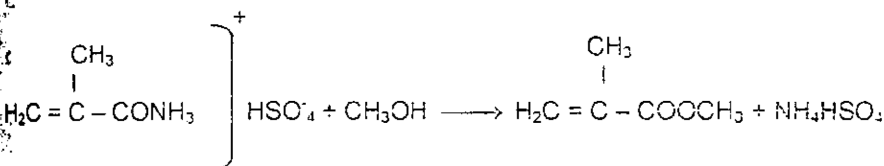
• Pentru obţinerea esterilor metacrilici se aplică procedeul prin acetoncianhidrină rezultată din reacţia dintre acetonă şi acid cianhidric în mediu alcalin; acetoncianhidrina reacţionează cu acid sulfuric monohidrat

formând sulfatul metacrilamidei, fără să se separe, în prezenţa metanolului, conduce la metacrilatul de metil; succesiunea de reacţii este următoarea:



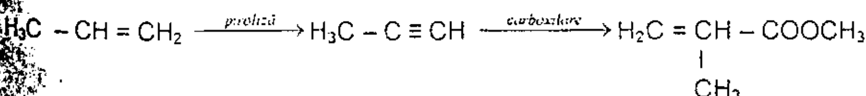






Sinteza din acetonă şi acid cianhidric constituie procedeul de bază pentru obţinerea metacrilatului de metil şi va fi descrisă în detaliu la tehnologie.

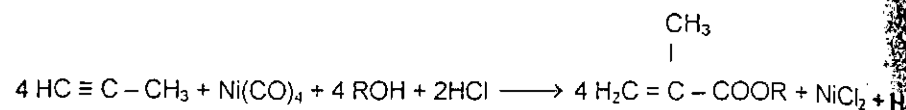
• Propena poate constitui o materie primă pentru metacrilatul de metil, prin intermediul metilacetilenei [2].



Reacţia de dehidrogenare termică a propenei are loc la 1200–1300 °C şi presiuni sub 100 mm Hg, cu timpi de contact foarte scurţi, de ordinul milisecundelor, obţinându-se conversii sub 30% şi randamente de 32–38%. Reacţia se desfăşoară printr-un mecanism de radicali liberi.

Reacția de carboxilare se poate executa în două variante:

1) Reacția stoichiometrică:



$$4\ HC \equiv C - CH_3 + Ni(CO)_4 + 4\ ROH + 2HCl \longrightarrow 4\ H_2C = C(CH_3) - COOR + NiCl_2 + H_2$$

poate fi executată fie la presiune atmosferică, temperatură de 40–76 °C și timp de contact de 2–4 h, fie la presiune înaltă, temperatură de 80–120 °C cu timp de contact de 0,5–1,5 h; în ultimul caz se obține un randament în metacrilat de metil și acid metacrilic de 49% calculat față de metilacetilena consumată și de 66% față de carbonilul de nichel utilizat.

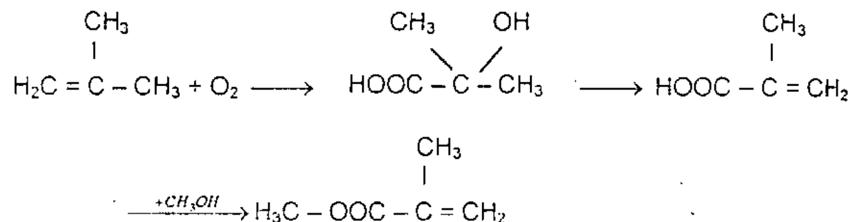
2) Reacția catalitică:



$$HC \equiv C - CH_3 + CO + ROH \longrightarrow H_2C = CHCOOR$$

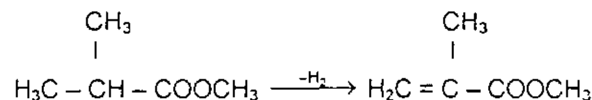
folosește drept catalizatori halogenuri de nichel, complecși de nicheltrifosfină etc. și decurge la 170–180 °C, sub o presiune parțială de oxid de carbon la 10 atm, obținându-se randamente de 46–47%.

• Oxidarea izobutenei cu acid azotic duce la acidul hidroxiizobutiric, care prin deshidratare și esterificare trece în metacrilat:



$$H_2C = C(CH_3) - CH_3 + O_2 \longrightarrow HOOC - C(CH_3)(OH) - CH_3 \longrightarrow HOOC - C(CH_3) = CH_2 \xrightarrow{+CH_3OH} H_3C - OOC - C(CH_3) = CH_2$$

Prin dehidrogenarea catalitică a izobutiratului de metil la metacrilat de metil



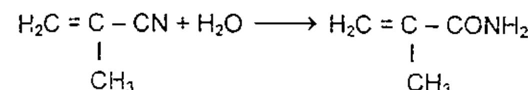
$$H_3C - CH(CH_3) - COOCH_3 \xrightarrow{-H_2} H_2C = C(CH_3) - COOCH_3$$

peste catalizator de alumină se obțin randamente satisfăcătoare [2].

Izobutiratul de metil, diluat cu azot până la o presiune parțială de 50 mm. Hg, este dehidrogenat la metacrilat de metil prin trecere la 600 °C peste catalizator de aluminiu, cu timp de contact de circa 1 s, la presiune atmosferică. Conversia este de 8–12%, iar randamentele sunt de 50–60%. Oxizii unui mare număr de elemente au acțiune de promotori, dintre care cei mai buni sunt oxidul de vanadiu (10%) și oxidul de lantan (10%), care

măresc conversia la 15,1% și randamentul la 68%; oxidul de calciu (3%) în condiții egale duce la o conversie de 14% și la un randament de 65%. Randamentul și conversia scad la ridicarea presiunii parțiale a izobutiratului de metil. Reacția se caracterizează printr-o perioadă de inducție (2–4 h), în care tot izobutiratul introdus este complet descompus; diluarea cu vapori de apă în loc de azot prelungește perioada de inducție și coboară randamentul și conversia prin fenomene de hidroliză.

• Din izobutenă, amoniac și oxigen rezultă metacrilonitrilul, printr-o reacție de amonoxidare asemănătoare obținerii acrilonitrilului din propenă, amoniac și oxigen. Prin hidroliză metacrilonitrilului



$$H_2C = C(CH_3) - CN + H_2O \longrightarrow H_2C = C(CH_3) - CONH_2$$

se obține metacrilamină, care se prelucrează mai departe ca în procedeul de bază.

Izobutena poate fi oxidată și cu aer la metacroleină în prezență de catalizatori complecși: oxizi de Mo, Bi, Fe cu adaos de Co, Ni, Sb, W și un metal alcalin la 300–420 °C, cu o selectivitate de 85–95%.

Oxidarea metacroleinei la acid metacrilic se face cu fosfomolibdați cu adaos de Cu și V.

Și în mod analog metodelor folosite pentru obținerea acrilaților, pornind de la derivații corespunzători se pot obține esterii metacrilici.

Metacrilații glicolilor se obțin prin reacția acidului metacrilic cu oxizii olefinelor corespunzătoare (etenă, propenă etc).

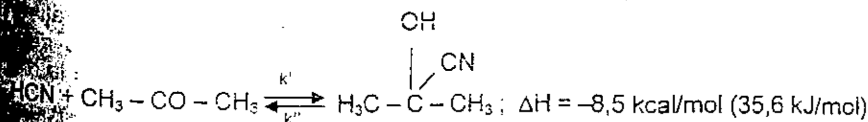
Acizi carboxilici α, β-nesaturați și/sau esterii lor sunt preparați prin deshidratarea unui acid α-hidroxicarboxilic sau esterilor săi în prezența unui solvent, un inhibitor de polimerizare și un gaz purtător în prezența unui catalizator sulfat (sau fosfat) de metal din grupa II, III A, IV B și/sau VIII.

Astfel, prin deshidratarea unei soluții de 30% α-hidroxiizobutirat de butil în hidroxid de butil (BuOH) peste fosfat de calciu și magneziu la 320 °C, se obține un amestec de acid metacrilic și metacrilat de butil, la o conversie de 70% și selectivitate de 94% [2].

4.4.2. TEHNOLOGIE

Date cinetice ale procesului de obținere a metilmetacrilatului

Viteza de formare a acetoncianhidrinei după reacția:



$$HCN + CH_3 - CO - CH_3 \underset{k''}{\overset{k'}{\rightleftharpoons}} H_3C - C(OH)(CN) - CH_3;\ \Delta H = -8{,}5\ kcal/mol\ (35{,}6\ kJ/mol)$$

este dată de relația:

$$r = K' \; C_{HCN} \cdot C_{CH_3COCH_3} - K'' \; C_{CH_3C(OH)(CN)CH_3}$$

Valoarea constantei de echilibru K = k'/k" este de 13,87 $(mol/l)^{-1}$, iar a constantei de viteză a reacției directe k', de 0,00778 l/mol • min.

Este avantajos să se lucreze cu exces de acetonă, pentru a mări viteza de reacție și conversia acidului cianhidric, făcând operațiile ulterioare mai puțin periculoase.

Conversia de echilibru în acetoncianhidrină variază cu temperatura după cum urmează:

Temperatura, °C	0	25	60
Conversia, %	94	88	84

Temperaturile înalte duc la scăderea conversiei de echilibru, iar viteza de reacție crește cu temperatura; între aceste influențe contrarii, temperatura optimă s-a găsit la circa 70 °C.

Diluarea soluției de catalizator favorizează procesul de omogenizare, însă duce la scăderea concentrației de echilibru a acetoncianhidrinei.

Rezultate bune se obțin folosind și carbonatul de sodiu.

Obținerea sulfatului de acetoncianhidrină. Prin amestecarea acidului sulfuric monohidrat cu acetoncianhidrină se obține sulfatul de acetoncianhidrină, însoțit de un efect puternic exoterm.

Raportul între reactanți este optim la valoarea H_2SO_4: acetoncianhidrină de 1,7:1. Utilizarea unor raporturi mai mici duce la obținerea unui amestec cu vâscozitate mare, care îngreunează îndepărtarea căldurii de reacție, iar amestecarea și curgerea reactanților devine foarte dificilă. Creșterea raportului peste valoarea de 1,8:1 duce la scăderea randamentului și creșterea consumului de acid sulfuric.

Amidarea. Amestecul de sulfat de acetoncianhidrină și acid sulfuric supus la încălzire suferă inițial o deshidratare urmată de hidroliza grupei nitril la grupa amidă, folosind însuși apa de deshidratare.

Transformarea acetoncianhidrinei în metacrilamidă necesită un mediu anhidru pentru a se evita hidroliza acetoncianhidrinei la amida acidului α-hidroxiizobutiric. De aceea, pentru amidare se folosește H_2SO_4 100%.

Concentrația acidului sulfuric influențează simțitor randamentul, în special dacă conține SO_3 liber, chiar în concentrație mică. În acest caz, la temperatură înaltă are loc, în timpul amidării, carbonizarea substanțelor organice, producând prin aceasta scăderea randamentului.

Concentrația acetoncianhidrinei influențează randamentul în metacrilamidă, în special prin conținutul ei în apă, deoarece cu ajutorul acesteia se formează ca produs secundar amida acidului hidroxiizobutiric. În figura 4.4.1 este reprezentată creșterea randamentului reacției de amidare în funcție de concentrația acetoncianhidrinei. Peste o concentrație de 96%, randamentul nu mai crește simțitor, atingându-se o limită de 90%. Viteza reacției de deshidratare și de amidare are valori utilizabile la o temperatură de peste 120 °C.

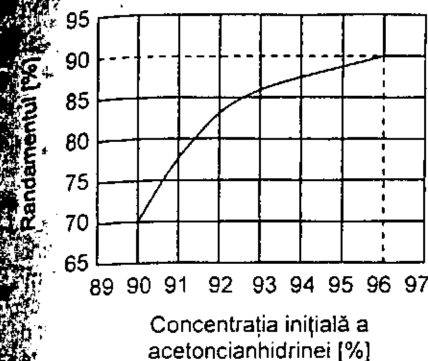


Fig. 4.4.1. Variația randamentului reacției de amidare în funcție de concentrația acetoncianhidrinei.

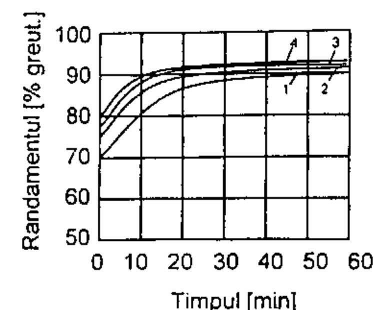
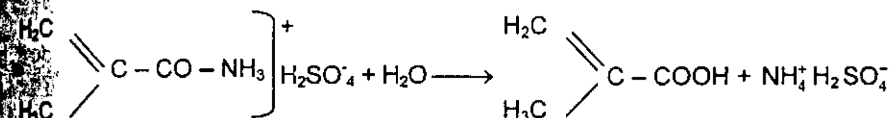


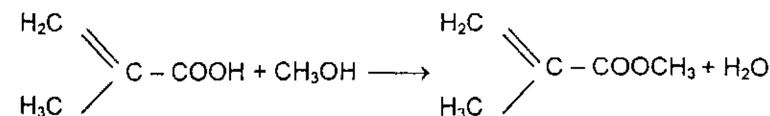
Fig. 4.4.2. Variația randamentului de amidare în funcție de timpul de contact, la diferite temperaturi: 1–125 °C; 2–130 °C, 3–135 °C; 4–140 °C.

În figura 4.4.2 este reprezentată variația randamentului reacției în funcție de timpul de contact, pentru diferite temperaturi, lucrându-se în mediu de H_2SO_4 99,8%, la un raport molar acetoncianhidrină : acid sulfuric de 1: 1.

Hidroliza și esterificarea. Sulfatul metacrilamidei se transformă în metacrilat de metil după următoarele reacții:



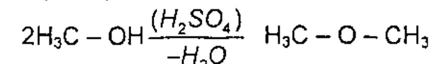
$$\left[\begin{matrix} H_2C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! C - CO - NH_3 \right]^+ H_2SO_4^- + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} H_2C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! C - COOH + NH_4^+ H_2SO_4^-$$



$$\begin{matrix} H_2C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! C - COOH + CH_3OH \longrightarrow \begin{matrix} H_2C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! C - COOCH_3 + H_2O$$

În ceea ce privește cantitatea de apă pot exista două condiții extreme:

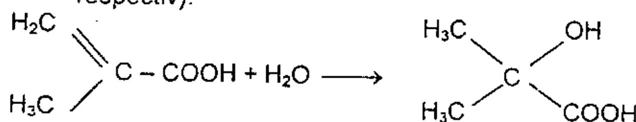
- în lipsa apei se formează dimetileter:



$$2H_3C - OH \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4)} H_3C - O - CH_3$$

- cu exces de apă se hidrolizează metacrilatul de metil formîndu-se acid metacrilic liber; acesta adiționează în

continuare apă formînd acid α-hidroxiizobutiric (sau esterul respectiv):



Dependența randamentului în metacrilat de metil față de excesul de metanol este dată în figura 4.4.3. S-a lucrat cu 1,7 mol H_2SO_4, 2 mol H_2O și 1 mol acetoncianhidrină. Randamentul crește cu excesul de metanol, raportul optim metanol: acetoncinhidrină fiind de 3:1 mol. La un exces mai mare are loc o scădere a randamentului din cauza temperaturii de reacție care scade odată cu creşterea refluxului de metanol lichid. Optimul găsit de 3:1 mol nu este realizabil tehnologic, deoarece mărește solubilitatea metacrilatului de metil în apa de spălare, ducând la pierderi.

În timpul hidrolizei și esterificării metacrilamidei în exces de acid sulfuric se formează două faze: o fază conține aproape întreaga cantitate de acid metacrilic liber, care se transformă treptat în metacrilat de metil, o cantitate mică, de metanol și acid sulfuric și sub 1% apă; a doua fază conține acid sulfuric, sulfat acid de amoniu, metanol și o cantitate foarte mică de acid metacrilic, ester și amidă nereacționată, dar conține întreaga cantitate de apă adăugată în timpul reacției și scindată la esterificare.

Hidroliza metacrilamidei se desfășoară în fază apoasă; acidul metacrilic format se separă ca fază organică și extrage metanolul prezent în mediul de reacție. În această fază are loc esterificarea la metacrilat de metil, apa formată migrând în faza apoasă și echilibrul deplasându-se continuu în sens favorabil.

Din cele menționate se deduce că se poate lucra și cu soluții acide mai diluate, provenite dintr-un exces de apă care va favoriza hidroliza metacrilamidei, fără să strice echilibrul reacției de esterificare. Se poate ajunge astfel să se lucreze la raporturi de reactanți de 1,7 mol H_2SO_4: 4,0 mol H_2O : 1 mol acetoncianhidrină : 1,65 mol CH_3OH, obținându-se același rezultat ca și în cazul raporturilor 1,7 mol H_2SO_4: 2,0 mol H_2O : 1 mol acetoncianhidrină : 3 mol CH_3OH (fig. 4.4.4).

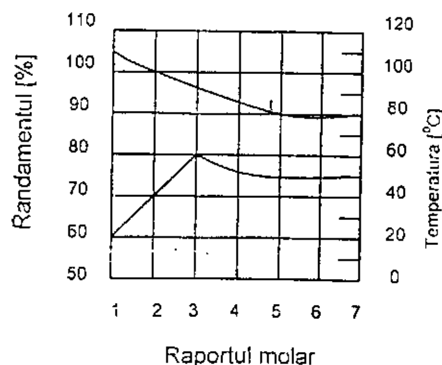


Fig. 4.4.3. Variația randamentului în metacrilat în metil, în funcție de raportul molar metanol-acetoncianhidrină T fiind temperatura de reacție.

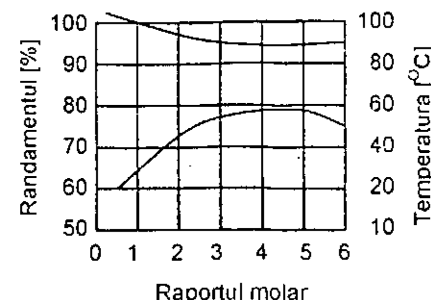


Fig. 4.4.4. Variația randamentului în metacrilat de metil în funcție de raportul molar apă: acetoncianhidrină, T fiind temperatura de reacție.

Purificarea. Amestecul de sinteză conține pe lângă metacrilat de metil și metanol, apă și acid metacrilic. Pentru purificarea metacrilatului de metil este necesară inițial o concentrare a acestuia prin extracție și neutralizarea acidului metacrilic. Deoarece metanolul și apa se elimină în final din metacrilat de metil sub formă de azeotropi, o cantitate prea mare din aceste produse ar duce la antrenarea unei cantități mari de metacrilat de metil împreună sau chiar făcând imposibilă purificarea. Extracția alcoolului și micșorarea conținutului în apă se realizează continuu, într-o coloană în contracurent, cu soluție 1–2% de Na_2CO_3 cu raporturi între faze de 1:1 – 1:5. Concentrația esterului ajunge la valori cuprinse între 92 și 94% metacrilat de metil.

Fabricarea acetoncianhidrinei

Schema unei instalații continue pentru obținerea acetoncianhidrinei, care folosește un reactor tip coloană cu talere, este reprezentată în figura 4.4.5 [13].

Acidul cianhidric lichid este dozat prin intermediul unui rotametru, în coloana de sinteză. Acetona și catalizatorul (o soluție apoasă de hidroxid sau carbonat de sodiu), conținând eventual și o cantitate mică de albastru de metilen drept inhibitor sunt dozate la partea superioară a coloanei de sinteză. Primele talere ale coloanei sunt folosite pentru efectuarea amestecării.

Reacția fiind exotermă, temperatura se menține la 70 °C. Produsul părăsește coloana la partea inferioară, trecând în prealabil printr-un răcitor, care-i reduce temperatura finală la 35 °C.

Acetoncianhidrina rezultată, după o nouă răcire la +5 °C, este trimisă în coloana de neutralizare cu acid sulfuric a catalizatorului alcalin.

După neutralizare, acetoncianihdrina este separată de urmele de acid cianhidric și acetonă pe care le mai conține, printr-o distilare în peliculă sub vid, obținându-se la baza coloanei o acetoncianhidrină de 98%. Distilatul care conține acetonă și acid cianhidric, se condensează și se recirculă la coloana de sinteză, eventual după o concentrare printr-o distilare suplimentară.

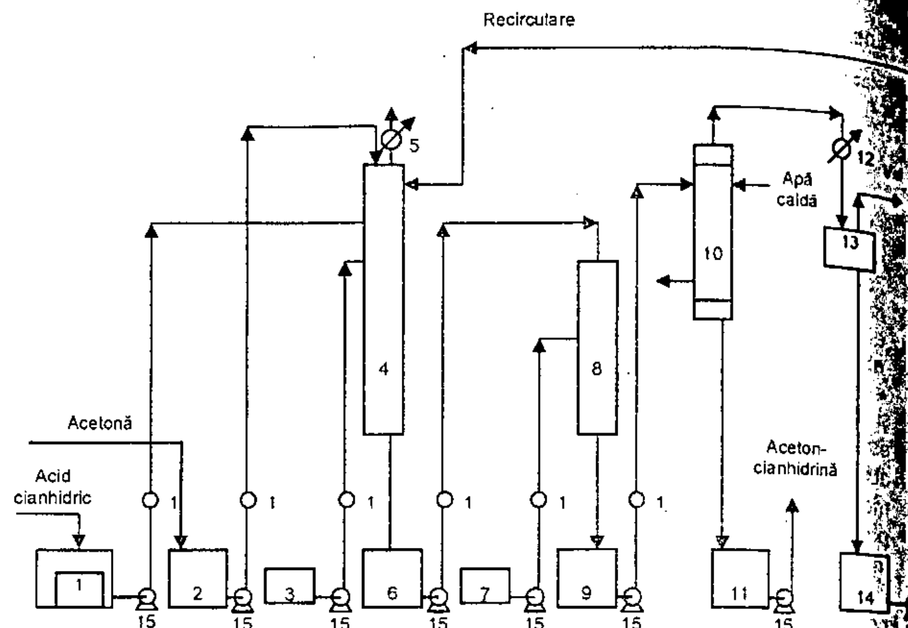


Fig. 4.4.5. Schema instalaţiei de fabricare a acetoncianhidrinei:
1 – vas pentru depozitarea acidului cianhidric; 2 – vas pentru depozitarea acetonei; 3 – vas pentru depozitarea soluţiei de catalizator; 4 – coloană de sinteză; 5, 12 – condensatoare; 6 – vas intermediar; 7 – vas pentru depozitarea acidului sulfuric; 8 – coloană de neutralizare; 9 – vas de depozitare intermediar; 10 – evaporator pelicular; 11 – vas pentru depozitarea produsului finit; 13 – vas pentru aplicarea vidului; 14 – vas pentru depozitarea produsului de recirculare; 15 – pompe; 16 – rotametre.

Acetona folosită în această sinteză trebuie să aibă o puritate de minimum 99,8%, sub 0,2% apă, sub 0,06% alţi produşi organici, sub 0,002% aciditate (ca acid acetic) şi un interval de distilare la 760 mm Hg, cuprins între 55,8 şi 57,5 °C.

Fabricarea metacrilatului de metil

Sinteza metacrilatului de metil prin procedeul continuu foloseşte concomitent hidroliza şi esterificarea . Instalaţia este reprezentată în figura 4.4.6.

Acidul sulfuric monohidrat, obţinut prin corectarea acidului sulfuric de 96% cu oleum de 20%, este degazat pentru îndepărtarea SO_2 şi SO_3 liber prin barbotare de aer. Din rezervorul de stocare, acidul sulfuric şi acetoncianhidrina sunt dozate concomitent în reactorul de obţinere a sulfatului de acetoncianhidrină, în care se realizează o temperatură de 60–80 °C. Amestecul de reacţie rezultat, încălzit în prealabil la 130 °C, este transferat în vasul pentru deshidratarea acetoncianhidrinei, în care are loc

şi hidroliza nitrilului nesaturat la amidă metacrilică cu ajutorul apei rezultate. Amestecul de amidă şi acid sulfuric intră printr-o conductă încălzită la partea superioară a coloanei de esterificare.

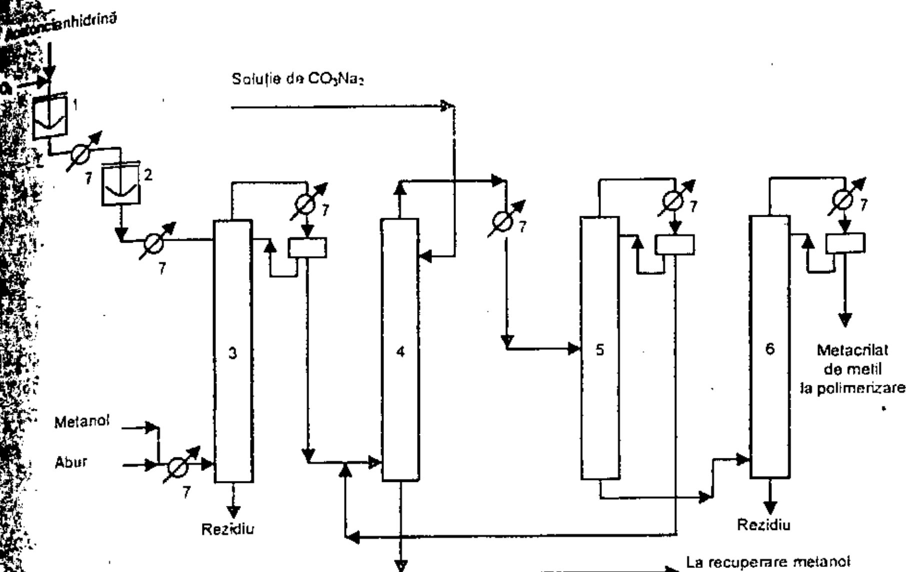


Fig. 4.4.6. Schema instalaţiei de obţinere a metacrilatului de metil:
1 – vas pentru prepararea sulfatului de acetoncianhidră; 2 – reactor de amidare; 3 – coloană de esterificare; 4 – coloană de extracţie; 5 – coloană de rectificare; 6 – coloană de antrenare cu vapori de apă; 7 – schimbătoare de căldură.

Metanolul folosit în reacţia de esterificare trebuie să aibă o puritate de minimum 99,8%, sub 0,01% alte materii organice, sub 0,03% aciditate (ca acid acetic) şi să distile la 64,5 ± 0,50°C.

Amestecul de apă-etanol necesar reacţiei de hidroliză şi de esterificare este măsurat printr-un rotametru, evaporat şi introdus sub formă de vapori la partea inferioară a coloanei de esterificare. Vaporii de apă şi de metanol întâlnesc în contracurent amestecul care conţine metacrilamidă, având loc reacţia de hidroliza şi esterificare.

Esterul format în zona de reacţie părăseşte coloana pe la partea superioară la temperatura de 80–95 °C, în stare de vapori, după care se condensează. Prin condensare fracţionată, esterul care se formează ca produs secundar prin deshidratarea alcoolului este îndepărtat din amestec.

Amoniacul pus în libertate în timpul desfăşurării reacţiei de esterificare trece în sulfat de amoniu, care rămâne în soluţie, în excesul de acid. Soluţia sulfurică, care conţine 30% sulfat acid de amoniu şi 40%, acid sulfuric, este evacuată pe la baza coloanei de esterificare şi prelucrată ca îngrăşământ.

Esterul brut care mai coține apă, metanol și acid metacrilic intră continuu în coloana de extracție, unde prin tratare cu o soluție de carbonat de sodiu se separă o fază apoasă conținând metanol și acid metacrilic, care sub formă de sare de sodiu devine solubil în apă. Faza organică care conține esterul iese pe la partea superioară a coloanei și intră, împreună cu produsul recuperat, în coloana de reactificare. Faza apoasă provenită din coloana de extracție trece la o coloană de antrenare cu vapori de apă, recuperându-se metanol și o parte din metacrilatul de metil.

Coloana pentru rectificarea metacrilatului de metil are rolul de a îndepărta apa și alcoolul din amestec, sub formă de azeotropi care se formează cu metacrilatul de metil. Ambii azeotropi se îndepărtează simultan pe la partea superioară a coloanei de rectificare, se condensează și se recirculă la extracție.

Produsul care părăsește coloana de rectificare pe la partea inferioară și conține metacrilat de metil și produse, cu temperatură de fierbere înaltă, se supune unei rectificări finale sub un vid de 155 mm Hg, pentru obținerea metacrilatului de metil, ca produs de vârf, cu o puritate de minimum 98%. Reziduul de bază, care conține încă monomer, este trecut într-o coloană de recuperare a acestuia, prin antrenare cu vapori.

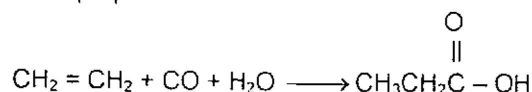
Pentru prevenirea polimerizării se adaugă inhibitori în diferite puncte ale instalației.

4.4.3. PROCEDEE MODERNE PENTRU SINTEZA ACIDULUI METACRILIC

• Sinteza din etenă

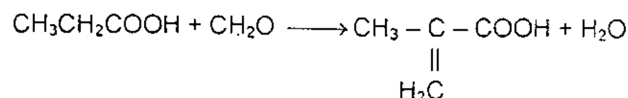
Se obțin unele produse intermediare cum sunt: acidul propionic, propanalul sau acidul metil propionat [21].

Carbonilarea etenei în fază lichidă, în prezență de $Ni(CO)_4$ conduce la formarea acidului propionic:



$$CH_2 = CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2C(=O) - OH$$

Condensarea acidului propionic cu formaldehidă pe un catalizator de cesiu, conduce la sinteza directă a acidului metacrilic, cu conversie moderată (30%) dar cu o selectivitate relativ ridicată (90%):

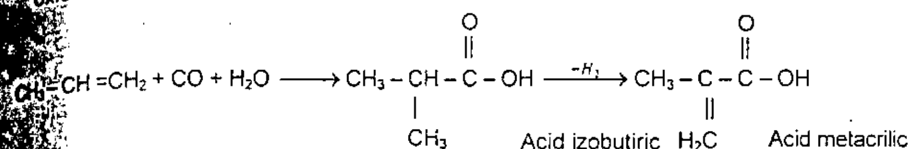


$$CH_3CH_2COOH + CH_2O \longrightarrow CH_3 - C(=CH_2) - COOH + H_2O$$

Procedeul de fabricare a acidului metacrilic care pornește de la etenă prin hidroformilare pe catalizator de Co sau Rh, prin intermediul propanolului (aldehida propanoică) prezintă conversii mai ridicate (99%) și selectivități superioare (98%).

• Sinteza din propenă

Reacția Koch de carbonilare a propenei în cataliză puternic acidă conduce la formarea acidului izobutiric, din care apoi prin dehidrogenare oxidativă se obține acidul metacrilic.



$$CH_3-CH=CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-OH \xrightarrow{-H_2} CH_3-C(=CH_2)-C(=O)-OH$$

Acid izobutiric — Acid metacrilic

Obținerea acidului izobutiric se realizează prin carbonilarea propenei în fază lichidă, în prezență de acid sulfuric și ftalocianina unui metal, drept catalizator. [21]

Dehidrogenarea oxidativă a acidului izobutiric la acidul metacrilic are loc pe catalizatori de tipul fosfaților de fier sau molibden.

Conversia procesului este relativ ridicată dar selectivitatea este moderată, 75–85%.

Deoarece punctele de fierbere ale acidului metacrilic (162 °C) și acidului izobutiric (155 °C) sunt apropiate, se preferă uneori esterificarea și apoi separarea, punctul de firbere al metacrilatului de metil fiind 101 °C iar al izobutiratului de metil , 92 °C.

4.4.4 CONDIȚII DE CALITATE

Stabilizarea. Acetoncianhidrina se stabilizează cu cantități mici de acid sulfuric. În mediu alcalin se disociază în acetonă și acid cianhidric; din această cauză, la distilarea acetoncianhidrinei la presiune normală, se impune corectarea pH-ului.

Metacrilatul de metil se stabilizează în mod normal pentru a se evita pericolul polimerizării în timpul transportului sau al depozitării. Chiar stabilizat, trebuie luate unele măsuri, evitându-se depășirea temperaturii de +10 °C la o durată mai mare de stocare. La depozitări pentru durate mai scurte nu trebuie depășită temperatura de +20 °C și de aceea trebuie evitată expunerea directă la radiațiile solare.

Inhibitorul se elimină înainte de polimerizare, prin distilare sau spălare cu soluție NaOH de 5%; se spală o dată cu o treime din volumul metacrilatului, după care se spală cu apă pentru îndepărtarea alcaliilor. Uscarea se poate realiza cu clorură de calciu. După dezinhibare, metacrilatul trebuie folosit imediat sau depozitat la temperatură joasă.

Pentru depozitare se recomandă rezervoare construite din oțel inoxidabil și aluminiu.

Purificarea avansată a metacrilatului de metil. Metacrilatul de metil stabilizat cu hidrochinonă se purifică de impurități (inclusiv de stabilizator, de peroxizii monomerului și de produsele rezultate prin degradarea acestora) prin spălare în curent de azot cu o soluție alcalină de 25%, până la dispariția colorației, după care soluția alcalină se înlătură prin spălare cu cantități mari de apă bidistilată. Monomerul spălat se usucă pe oxid de calciu.

Prin distilarea ulterioară la presiune joasă, în curent de azot se elimină din metacrilatul de metil cantități importante de combinații peroxidice, însă nu se îndepărtează combinațiile carbonilice. Metacrilatul de metil din care s-a îndepărtat stabilizatorul se refluxează la fierbere timp de 10–12h în prezența acidului sulfuric, după care se adaugă hidroxid de potasiu (pulbere); precipitatul format se înlătură prin filtrare, iar faza lichidă se distila la o presiune de 90 mm Hg.

Fracțiunea medie se folosește mai departe pentru purificare. Se repetă operația de 2–3 ori, până la îndepărtarea totală a combinațiilor carbonilice, care se determină colorimetric sub formă de 2,4-dinitrofenilhidrazone. Fracțiunea medie se redistilă sub curent de azot lipsit de oxigen.

Metacrilatul de metil purificat nu conține stabilizatori și are un conținut în peroxizi de maximum $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Toxicitatea. Acetoncianhidrina este un produs toxic, din cauza punerii în libertate a acidului cianhidric în vivo. Produsul lichid se absoarbe ușor prin piele și doza letală medie LD_{50} este de 0,08–0,15 cm^3/kg. Orice contact cu pielea trebuie evitat; eventualele atingeri trebuie spălate cu mari cantități de apă.

Acetoncianhidrina se manipulează în spații ventilate.

În caz de intoxicare se aplică aceleași prescripții ca și pentru acid cianhidric.

Deși are o temperatură de inflamabilitate relativ înaltă, trebuie să se aibă în vedere că în unele cazuri (de exemplu în mediu alcalin) se poate forma acetonă inflamabilă și, în consecință, se iau măsurile impuse de acest dizolvant.

Acțiunea fiziologică a metacrilatului de metil este aceea a oricărui ester cu caracter de dizolvant. În doze mari are efect narcotic, care dispare la readucerea accidentatului în aer liber. Lichidul este iritant pentru piele. Limita maximă de concentrație admisă în aer este de 500 ppm. Măsurile care se iau sunt, în general, cele aplicate la lucrul cu dizolvanți inflamabili.

Specificațiile de calitate ale acetoncianhidrinei și ale metacrilatului de metil sunt date în tabelul 4.4.2.

Compoziția unor esteri metacrilici superiori este dată în tabelul 4.4.3.

Tabelul 4.4.2

Condiții de calitate pentru acetoncianhidrină și metacrilat de metil

Condițiile	Aceton-cianhidridă	Metacrilat demetil
Conținutul în acetoncianhidrină, % gr.	97–98,5	–
Conținutul în metacrilat de metil, % gr.	–	96,5–99,5
Conținutul în acid cianhidric liber, % gr.	0,05–0,15	–
Aciditatea, % gr.	0,10	0,0003–0,05
Conținutul în apă, % gr.	0,35	0,03
Conținutul în metanol, % gr.	–	0,02
Conținutul în hidrochinonă (stabilizator), % gr.	–	0,01
Culoarea APHA	–	10
Intervalul de distilare, °C		
– inițial	–	99,9
– 5–95%	–	100,4–100,9
– final	–	101,2
Temperatura de congelare, °C	–	–48,0 ... –48,2
Conținutul în acetonă, % gr	0,35	–
Densitatea d_4^2	0,930–0,931	–
Indicele de refracție n_4^{20}	–	1,4118

Tabelul 4.4.3

Compozițiile unor esteri metacrilici

Esterul	Compoziția alcoolului
Metacrilat de hexil	Alcool n-hexilic cu maximum 5% alcool 2-etil-butilic
Metacrilat de deciloctil	41% alcool decilic, 55% alcool octilic, 4% alcool hexilic
Metacrilat de lauril	2% alcool decilic, 68% alcool lauric, 28% alcool miristic, 2% alcool cetilic
Metacrilat de stearil	4% alcool miristic, 34% alcool cetilic 62% alcool stearic

4.4.5. INDICII TEHNICO-ECONOMICI

Consumurile specifice pentru o tonă de acetoncianhidrină sunt:
- Acid cianhidric 0,318 t
- Acetonă 0,695 t

Consumurile specifice pentru o tonă de metacrilat de metil sunt:
- Acetoncianhidrină 1,03–1,1 t
- Metanol 0,46–0,60t
- Acid sulfuric monohidrat 2,0–2,08 t

Din fabricație rezultă o cantitate mare de acid sulfuric rezidual, 2,5 tone de acid rezidual per tona de metacrilat de metil, cu următoarea compoziție:
- Acid sulfuric 43%
- Sulfat de amoniu 30%

Acidul sulfuric trebuie recuperat, reconcentrat și recirculat în proces, ceea ce face procedeul mai puțin eficient.

4.5. ACETATUL DE VINIL

Acetatul de vinil (VAM) este un lichid organic cu miros înțepător, precursor al poliacetatului de vinil (PVA) un important polimer industrial. Aproximativ 48% din producție de acetat de vinil este destinată obținerii poliacetatului de vinil și 35% pentru fabricarea alcoolului polivinilic, restul fiind destinat pentru polimerii etenvinilacetat (EVA), etenvinilalcool (EVOH), polivinilbutiral (PVB) și rășini de protecție.

Complexitatea moleculei de acetat de vinil, $CH_2=CH-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ în care se găsesc patru atomi de carbon, doi atomi de oxigen și șase atomi de hidrogen, o dublă legătură carbon-carbon și grupa carbonil $>C=O$ explică în bună parte utilizarea acestui monomer în procese de polimerizare, copolimerizare, în vederea obținerii unor intermediari pentru sinteze organice, medicamente etc. [2].

Homopolimerii acetatului de vinil se folosesc în fabricațiile de adezivi, lacuri, vopsele, auxiliari textili; copolimerul cu clorura de vinil constituie o masă plastică cu multiple utilizări, iar polimerii derivați modificați, cum este cazul alcoolului polivinilic folosit în mare parte ca fibră, precum și acetali (în special formal și butiral) utilizați ca electroizolanți și adezivi.

Alți copolimeri, în special cu esterii acrilici, se utilizează în industria de adezivi și produse peliculogene [14].

Principalii producători de a acetat de vinil se prezintă în tabelul 4.5.1.

Tabelul 4.5.1

Producători de acetat de vinil

Compania	Locația	Capacitatea
Europa		
Acetex	Pardies, Franța	150
Achema Ionava	Ionava, Lituania	20
BP	Baglan Bay, UK Hull, UK	115 250
Celanesse	Frakfurt, Germania Tarragona	220 110
JSC Nevinnomyssky	Novomoskovs, Rusia	22
Severdonetsk Orgsyntez	Donetsk, Ucraina	30
Stavrolen	Budyennovsk, Rusia	50
Wacker	Burghausen, Germania	100
Yerevanskiy Zavo	Yerevan, Armenia	50
America		
Celanesse	Bay City, Texas, US Clear Lake, Texas, US Edmonton, Canada La Cangrejera, Mexic	290 265 85 110
CAN	Cabo, Brazila	80
DuPont	LaPorte, Texas, US	275
Millennium	LaPorte, Texas, US	365
Union Carbide	Texas City, Texas, US	365

Tabelul 4.5.1 (continuare)

Asia/Orientul Mijlociu		
NPC	Arak, Iran	30
Asian Acetyls	Ulsan, Coreea de Sud	150
Beijing Organic	Beijing, China	90
Celanesse	Pulau Sakra, Singapore	190
Dairen	Mailiao, Taiwan	240
Denka	Ichihara, Japonia	60
Kuraray	Okayama, Japonia	150
Nippon Gohsei	Mizushima, Japan	156
Shanghai Petrochemical	Jinshan, China	102
Shanxi Sanwei	Hongdong, China	65
Shin-Etsu	Sakai, Japonia	80
Showa Denko	Oita, Japonia	120
Sichuan Vinylon	Chongqing, China	95
VAM Organic	Moradabad, India Nira, India	20 15
Vinyl Chemicals	Mahad, India	15

Producția mondială de acetat de vinil a fost de cca. 5,4 milioane tone în 2008, iar cererea de 5,2 milioane tone, USA fiind cel mai mare producător, iar Asia cel mai mare consumator, urmată de Europa.

Rata de operare a instalațiilor existente nu depășește 85%.

În Anglia, British Petroleum operează instația de la Hull cu capacitatea de 250.000 t/an dar a închis pe cea de la Baglan, cu capacitatea de 115.000 t/an, EniChem a închis Instalația de la Porto Marghera, 53.000 t/an iar Doljchim a oprit instalația similară de fabricare a acetatului de vinil, de la Craiova-România, cu capacitatea de 20.000 t/an.

Cea mai mare parte a utilizatorilor de VAM sunt consumatori maturi, iar creșterea cererii pentru perioada următoare va fi lentă, apreciată la 2–3% pe an și se va datora în special cerințelor pentru etenvinilalcool (EVOH), polivinilbutiral (PVB), etenvinilacetat (EVA) și rășini de protecție.

Repartizarea aproximativă a consumatorilor se prezintă astfel: polivinilacetat 55–60%, alcoolpolivinil 20–30%, copolimeri 5–6%, fibre acrilice 2% și alte utilizări 1–2%.

4.5.1. POSIBILITĂȚI DE OBȚINERE

Dezvoltarea proceselor tehnologice pentru fabricarea acetatului de vinil a ținut pasul cu disponibilul de resurse primare: cărbuni, carbid, gaz metan și fracțiuni petroliere din care se obțin acetilena și respectiv etena, materiile prime de bază.

Principalele căi de obținere a acetatului de vinil sunt prezentate în figura 4.5.1, pornind de la acetilenă, etenă și gaz de sinteză.

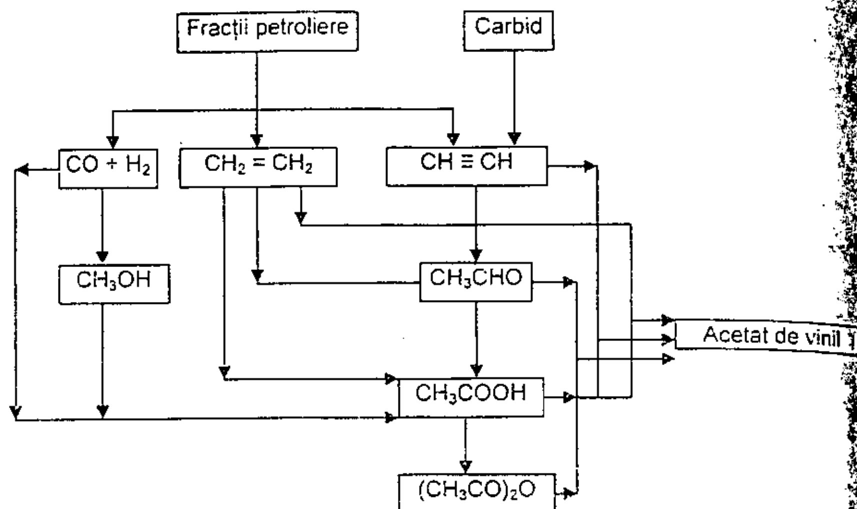
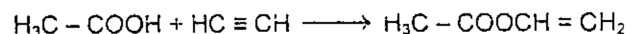


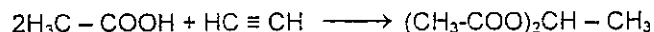
Fig. 4.5.1. Schema căilor de obținere a acetatului de vinil.

Obținerea acetatului de vinil prin adiția acidului acetic la acetilenă decurge potrivit reacției:



$$H_3C-COOH + HC \equiv CH \longrightarrow H_3C-COOCH = CH_2$$

Ca produs secundar se obține diacetatul de etiliden format fie direct din acid acetic și acetilenă:



$$2H_3C-COOH + HC \equiv CH \longrightarrow (CH_3\text{-}COO)_2CH-CH_3$$

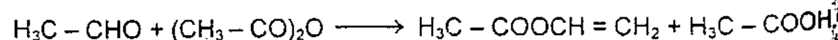
fie prin adiția unui mol de acid acetic la acetatul de vinil:



$$H_3C-COOCH = CH_2 + CH_3-COOH \longrightarrow (CH_3COOH)_2CH-CH_3$$

Reacția se poate realiza atât în fază lichidă cât și în fază de vapori.

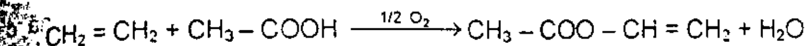
Acetatul de vinil se poate obține prin reacția acetaldehidei cu anhidridă acetică:



$$H_3C-CHO + (CH_3-CO)_2O \longrightarrow H_3C-COOCH = CH_2 + H_3C-COOH$$

Această reacție, care a constituit mult timp numai o metodă de laborator, stă acum la baza unor procedee industriale.

În procedeul de obținere a acetatului de vinil din etenă și acid acetic, în prezența oxigenului, reacțiile de sinteză au loc în fază gazoasă, în reactoare cu catalizator în strat fix, la presiuni de ordinul a 6-8 atm. și temperaturi de cca. 150–200 °C.



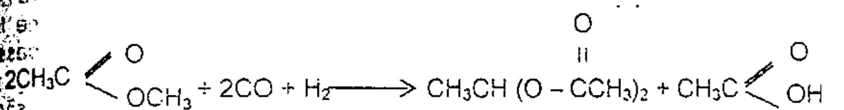
$$CH_2 = CH_2 + CH_3-COOH \xrightarrow{1/2\ O_2} CH_3-COO-CH = CH_2 + H_2O$$

Reacția este puternic exotermă, căldura de reacție preluându-se din sistem sub formă de abur ce se utilizează în proces.

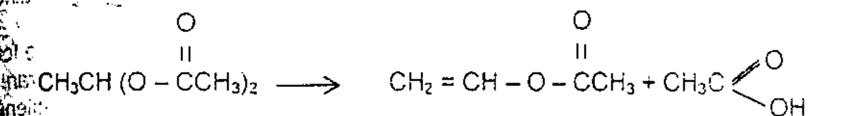
Acetat de vinil se obține și prin procedeul de carbonilare, potrivit reacțiilor:



$$2CH_3OH + 2CH_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} \longrightarrow 2CH_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + 2H_2O \quad (4.5.1)$$

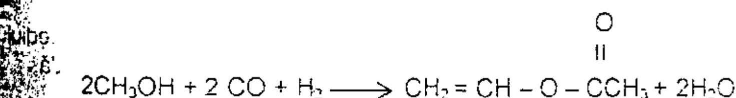


$$2CH_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + 2CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH(O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3)_2 + CH_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad (4.5.2)$$



$$CH_3CH(O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3)_2 \longrightarrow CH_2 = CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad (4.5.3)$$

Deoarece acidul acetic se folosește la pornire, după care se recirculă în proces pe măsură ce se formează în reacțiile 2 și 3, reacția globală de obținere a acetatului de vinil prin carbonilarea metanolului se prezintă astfel:



$$2CH_3OH + 2\,CO + H_2 \longrightarrow CH_2 = CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + 2H_2O$$

Procedeul prezintă următoarele avantaje principale: nu necesită acetilenă sau etenă, nu necesită o instalație separată pentru fabricarea acidului acetic și nu se obțin produse secundare ca în celelalte procedee.

4.5.2. TEHNOLOGIE

Procedee bazate pe adiția acidului acetic la acetilenă

Procedeul în fază lichidă

A fost brevetat inițial pentru prepararea diacetatului de etenă din acetilenă și acid acetic. Abia după anul 1920, când polimerii acetatului de vinil au început să fie utilizați în industrie, s-a modificat procedeul, astfel încât acetatul de vinil, care apărea ca produs secundar, să se obțină ca produs principal.

Reacția se realizează prin barbotarea unui exces de acetilenă în acid acetic la 72–80 °C, în prezența unui catalizator pe bază de mercur. Acetatul de vinil este antrenat de acetilenă, de care se separă prin condensare și se purifică prin distilare; acetilena nereacționată se recirculă.

Catalizatorul constă, de obicei, din sulfat sau fosfat mercuric preparați prin dizolvarea oxidului mercuric în acid acetic fierbinte și tratare cu acid sulfuric sau fosforic. Prin folosirea catalizatorului pe bază de acid fosforic se obțin randamente de 95% față de acid acetic, la temperatura de 78 °C. Sarea mercurică a acidului acetilsulfuric dă rezultate optime la 50 °C. Pentru mărirea selectivității catalizatorilor la temperaturi mai joase se recomandă adaosuri de cantități mici de fluorură de bor și complecși ai acesteia. În literatura de specialitate este descrisă prepararea sării mercurice a acidului dihidrofluoroboric. Catalizatorii pe bază de fluoruri sunt selectivi la temperatura de 34 °C. Se mai menționează obținerea de randamente mari (85–95%) în acetat de vinil, folosind acetatul de zinc drept catalizator și fluorura de siliciu, drept promotor.

Unul dintre dezavantajele acestui procedeu constă în faptul că se formează cantități însemnate de diacetat de etiliden. Pentru micșorarea cantității de produs secundar se folosește un exces mare de acetilenă, urmărind ca acetilena recirculată să nu conțină acetat de vinil. Prin tratare cu acizi minerali tari (fosforic, sulfuric), diacetatul de etenă poate fi trasformat în acetat de vinil, acetaldehidă și anhidridă acetică.

Pentru mărirea randamentului se recomandă utilizarea unui exces mic de acid sulfuric sau fosforic, sau adaosuri de dimetilanilină și eteri vinilici, cu temperatură de fierbere înaltă.

Ridicarea temperaturii de reacție până la circa 90 °C, favorizează reacțiile secundare, ca de exemplu cea de polimerizare. În mediul de reacție se introduc inhibitori, în cantități de 0,0001–0,1 mol/l.

Din cauza obținerii unor randamente mici, a acțiunii corosive a mediului, a dificultăților de separare, procedeul nu s-a dezvoltat la scară industrială.

Procedeul în faza de vapori

Procesul prezintă mari avantaje față de procedeul în fază lichidă: randamente mai mari, 90–95% față de acetilenă și 93–99% față de acid acetic, formare de cantități mici de diacetat de etiliden (maximum 2%) și alte produse secundare, coroziune redusă.

Catalizatorul folosit, de obicei, se obține prin impregnarea cărbunelui activ cu acetat de zinc 20–50%. Se mai recomandă ca suporți piatra ponce, gelul de silice, oxidul de aluminiu activ și alte substanțe cu suprafață specifică mare.

Sărurile metalice utilizate sunt: clorură de zinc, care dă cele mai bune rezultate, cloruri sau acetați de mercur, de magneziu, de bariu, de cupru, de argint, fosfat de mercur, sau de zinc, silicat de zinc sau de cadmiu etc. Pentru mărirea activității catalizatorilor de zinc, se recomandă impregnarea lor cu cantități mici de BiOJ sau BiJ_3 și foarte puțin cupru; utilitatea acestuia este însă discutabilă din cauza reacțiilor secundare ale acetilenei (de exemplu formare de cupren).

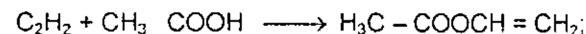
Rolul acetatului de zinc se pare că este cel de cocatalizator față de cărbune. Activitatea catalizatorului este proporțională cu suprafața specifică și cu conținutul în acetat de zinc la puterea a treia. Pe durata regimului staționar al catalizei, compoziția catalizatorului corespunde unui oxid-acetat cu formula: (3-47 ZnO) $Zn(OAc)_2$.

Direcțiile de perfecționare în ce privește mărirea vieții catalizatorului, a randamentului și conversiei sunt îndreptate spre folosirea cromiților metalici, a silicaților și a sărurilor de zinc ale acizilor dicarboxilici. Catalizatorii pe bază de siliciu, de alumină sau de silice-alumină s-au dovedit inferiori. Iradierea suportului de cărbune activ cu radiații gama mărește capacitatea de reținere a acetatului de zinc și viteza de adsorbție a acetilenei.

Industrial, catalizatorul se prepară prin îmbibarea cărbunelui activ, neutru și lipsit de metale, cu o soluție de acetat de zinc preparată prin dizolvarea oxidului de zinc în acid acetic diluat la 100 °C. După îmbibare, catalizatorul se usucă cu aer preîncălzit la 60–100 °C; soluția de acetat de zinc se poate recircula. Catalizatorul se răcește cu aer.

Viteza de reacție este proporțională cu presiunea parțială a acetilenei și independentă de presiunea parțială a acidului acetic și a acetatului de vinil; prezența acetatului de zinc uniformizează pe suprafața cărbunelui adsorbția activată a acetilenei, eliminând în parte cauzele creșterii bruște a temperaturii de reacție și scurtării vieții catalizatorului.

Pentru exprimarea vitezei reacției:



$$C_2H_2 + CH_3\ COOH \longrightarrow H_3C - COOCH = CH_2;$$

$$\Delta H_{298} = -22{,}18$$

s-au propus următoarele ecuații cinetice empirice:

$$r = p_{C_2H_2}^{1,65} \cdot p_{CH_3COOH}^{0,65}$$

la 200 °C, cu catalizator acetat de zinc pe cărbune activ și

$$r = k \cdot p_{C_2H_2} \cdot p_{CH_3COOH}$$

la 165–210 °C, cu interval larg de concentrații, cu catalizator acetat de zinc.

Pe acetat de zinc și pe acetat de cadmiu, viteza de reacție depinde de presiunea parțială a acetilenei și este independentă de cea a acidului acetic.

De asemenea, viteza de reacție nu este influențată de presiunea parțială a acetatului de vinil sau a gazelor recirculare.

Aceleași concluzii rezultă și pentru reacția în prezența acetatului de bismut la 180 °C.

Pentru catalizatorul acetat de mercur, la temperaturi mult mai joase (60-80 °C), dependența vitezei de reacție de presiunea parțială a acidului acetic (disociat în monomer) are un caracter complex; dependența de presiunea parțială a acetilenei este mică.

Viteza de reacție este dată de ecuația:

$$r = k_2 \frac{p_{C_2H_2}}{1 + K_1 \cdot p_{CH_3COOH}}$$

în care: k_2 este constanta de viteză, mol • atm^{-1}/mol • h;

K_1 – constanta de echilibru a formării complexului între catalizator și acidul acetic.

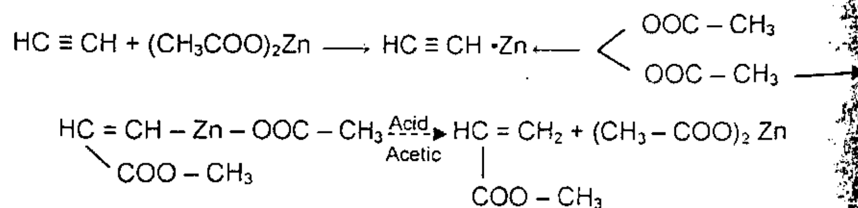
În tabelul 4.5.2 sunt date valorile lui K_1 și k_2 pentru o serie de catalizatori.

Tabelul 4.5.2

Valorile constantelor în cazul reacției $CH_3-COOH + C_2H_2$

Cationul	Constanta de echilibru, a formării de complecși, K_1			Constanta de viteză $k_2 \left[\frac{mol \cdot at^{-1}}{mol \cdot h}\right]$	
	150 °C	164 °C	174 °C	165 °C	200 °C
Zn^{2+}	1,34	0,90	0,69	0,20	3,60
Cd^{2+}	1,01	0,73	–	0,30	4,35
Hg^{2+}	–	–	–	8,78	17,2

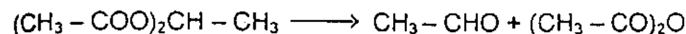
Energia de activare ΔE este de 18-21 kcal/mol. Se pare că reacția decurge după următoarea schemă: se formează un complex intermediar al acetilenei cu acetatul de zinc care se scindează în acetat de vinil și regenerează acetatul de zinc:



$$HC \equiv CH + (CH_3COO)_2Zn \longrightarrow HC \equiv CH \cdot Zn \longleftarrow \begin{matrix} OOC-CH_3 \\ OOC-CH_3 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\underset{\diagdown COO-CH_3}{HC = CH - Zn - OOC - CH_3} \xrightarrow[\text{Acetic}]{\text{Acid}} \underset{|\ COO-CH_3}{HC = CH_2} + (CH_3-COO)_2Zn$$

În amestecul brut de reacție obținut pe catalizatorul de acetat de zinc, apar mai multe substanțe: acetat de vinil, acid acetic și acetilenă nereacționată, acetaldehidă, diacetat de etiliden, anhidrică acetică; s-a mai constatat prezența crotonaldehidei, a propionatului de vinil; se menționează posibilitatea formării metilvinilacetonei, a polimerilor acetilenici etc. Formarea diacetatului de etiliden este inhibată de acetilenă în exces și de temperaturile joase. Acetaldehidă se formează atât prin reacția acetilenei cu apa provenită din umiditatea materiei prime, cât și prin descompunerea diacetatului de etiliden:



$$(CH_3-COO)_2CH-CH_3 \longrightarrow CH_3-CHO + (CH_3-CO)_2O$$

Anhidrida acetică se mai poate forma și prin deshidratarea acidului acetic. Prezența crotonaldehidei care se formează din acetaldehidă întârzie polimerizarea peroxidică.

Acetilena utilizată la sinteza acetatului de vinil se purifică în mod asemănător acetilenei folosite la prepararea clorurii de vinil. Dacă provine din carbid, acetilena se purifică prin trecerea prin coloane umplute cu un amestec format din 30% kiselgur, 20,5% dicromat de sodiu, 19,5% acid sulfuric, 30% apă. Acetilena purificată conține sub 0,001% vol. hidrogen fosforat și sub 0,001% sulf total. Consumul de dicromat este de 1-1,5 kg/t acetat de vinil. Acetilena care provine de la cracarea metanului, după purificare, are următoarea compoziție, în % vol.: 99,7 C_2H_2, 0,10 C_2H_4, 0,08 C_3(metilacetilenă, propadienă etc.), 0,12 CH_4, N_2, CO_2, H_2 etc, sub 40 ppm NH_3 și o cantitate mică de apă saturată la 30 °C și 1,15 atm. Nu trebuie să se constate prezența în acetilenă a hidrocarburilor C_4 și mai grele. Acidul acetic trebuie să conțină o cantitate cât mai mică de apă și practic deloc acetaldehidă; se folosește acid de 99,8% concentrație. Concentrarea prin rectificare fiind costisitoare, se preferă o distilare azeotropă. Conținutul de apă se poate micșora prin refluxarea cu diacetat de etiliden și cu o cantitate mică de acid sulfuric și separarea acetaldehidei formate prin metodele cunoscute.

Sinteza la scară industrială, în fază gazoasă, a acetatului de vinil din acetilenă și acid acetic constă din următoarele faze principale:

1) uscarea acetilenei și evaporarea acidului acetic;

2) realizarea amestecului $C_2H_2 + CH_3COOH$ și încălzirea lui până la temperatura de reacție;

3) reacția dintre acetilenă și acid acetic;

4) condensarea produselor de reacție (cu recircularea acetilenei nereacționate);

5) separarea acetatului de vinil și a acidului acetic din produsele de reacție.

Aceste faze pot fi realizate în diferite moduri și în cele ce urmează se analizează soluțiile practicate în industrie.

1) Pentru uscarea acetilenei se aplică, de obicei, răcirea cu apă (răcire directă prin stropire cu solă sau indirectă cu serpentină sau cu schimbătoare de căldură) şi reţinerea urmelor de apă prin trecerea peste hidroxid de sodiu sau de potasiu solid.

În cazul răcirii prin stropire directă cu apă (–25 ... –30 °C) se renunţă la uscarea finală cu hidroxid de sodiu sau de potasiu solid; este însă necesară îndepărtarea apei care se acumulează în circuitul închis al solei de stropire şi, bineînţeles, pentru menţinerea temperaturii în circuitul de stropire, prin intermediul unui schimbător de căldură.

Se utilizează, de asemenea, spălarea cu o soluţie acidă de bicromat, urmată de răcire indirectă cu apă în schimbătoare de căldură şi de uscare finală pe hidroxid de sodiu solid.

După uscare, acetilena este comprimată la o presiune care variază între 1,4 şi 2,5 atm.

Evaporarea acidului acetic se realizează fie numai prin aport de căldură în evaporatoare, fie prin barbotarea în evaporator a acetilenei. Amestecul de acetilenă şi acid acetic se obţine în proporţie dorită, prin reglarea fie a debitului de acetilena, fie a debitului de agent termic, în evaporator. Evaporatoarele se construiesc din oţel aliat sau aluminiu de mare puritate.

Pentru a micşora cantitatea de produse secundare (în special de diacetat de etiliden) se lucrează cu un exces de acetilena, raportul molar C_2H_2:CH_3COOH variind de la 3:1 la 8:1. Acetilena în exces constituie în acelaşi timp şi un agent de preluare parţială a căldurii degajate din reacţie.

2) Amestecul de C_2H_2 şi CH_3COOH (realizat direct în conductă sau prin barbotarea acetilenei în evaporatorul de acid acetic) trebuie încălzit la temperatura de reacţie, care pentru un catalizator proaspăt este de 170 °C şi creşte treptat, pe măsura scăderii activităţii catalizatorului până la 205 °C.

Încălzirea până la 90 °C se realizează prin schimb în contracurent cu produsele de reacţie, apoi cu agentul termic care preia căldura de reacţie din reactor până la 130–150 °C şi cu ajutorul aburului sau electric până la 170–205 °C, valorificându-se astfel cea mai mare parte din căldura de reacţie.

În cazul în care amestecul $CH \equiv CH + CH_3COOH$ nu se realizează prin barbotarea acetilenei în evaporatorul de acid acetic, atunci căldura produselor de reacţie este folosită pentru preîncălzirea acetilenei înainte de amestecare, urmând încălzirea cu agentul termic care părăseşte reactorul (până la 145–170 °C) şi încălzirea cu abur.

3) Amestecul astfel adus la temperatura de reacţie este trecut în reactor, peste catalizator. Căldura de reacţie este preluată cu ajutorul unui agent (ulei, izoforonă etc.), care circulă prin spaţiul intertubular, cedează o parte din căldură pentru încălzirea amestecului de reacţie, este răcit într-un schimbător de căldură şi recirculat în reactor.

Înainte de începerea reacţiei, catalizatorul se spală cu azot şi se aduce la temperatura de reacţie.

4) Produsele de reacţie care părăsesc reactorul sunt trecute printr-un schimbător de căldură pentru preîncălzirea amestecului C_2H_2-CH_3COOH, printr-un condensator cu apă şi final prin condensatoare cu solă.

5) Se separă în acest fel o fracţiune gazoasă formată din acetilenă, care mai conţine gaze inerte, acetaldehidă (5–14 mg/l) acetat de vinil (10–30 mg/l) şi urme de acid acetic, care se recirculă după purjarea unei cantităţi, pentru a evita acumularea de gaz inert, şi o fracţiune lichidă formată din 40–50% acetat de vinil, 49–59% acid acetic, circa 6% acetaldehidă şi restul diacetat de etiliden, anhidridă acetică, aldehidă crotonică.

De obicei, produsele de reacţie sunt condensate şi răcite până la 5 °C; pentru o separare cât mai completă, uneori se aplică o răcire mai avansată, utilizându-se în acest scop solă de –13 °C şi –27 °C.

După condensare, fracţiunea lichidă se supune unei degazări într-o coloană, la vârful căreia se separă acetilena şi acetaldehidă. Temperatura la baza coloanei este de 100 °C, iar la vârf de 70 °C. Vaporii care părăsesc coloana trec într-un condensator pentru condensarea acetatului de vinil care se recirculă ca reflux la vârful coloanei, iar vaporii necondensaţi trec într-o coloană pentru absorbţia în contracurent, cu apă, a acetaldehidei, acetilena recirculându-se.

Din produsul de blaz al coloanei de dezagare se separă într-o nouă coloană, ca produs de vârf, acetatul de vinil care se recirculă. Pentru recuperarea integrală a acidului acetic din produsul de bază al ultimei coloane se folosesc coloane de distilare discontinue.

Pentru a împiedica polimerizarea acetatului de vinil la vârful coloanei de rectificare este necesară introducerea unui inhibitor (hidrochinonă, tiodifenilamină, săruri de amoniu anhidre ale acizilor organici etc.); s-a propus şi confecţionarea părţii superioare a coloanei din cupru.

Dificultatea separării acetatului de vinil din amestecul de reacţie se datoreşte în principal instabilităţii sale şi domeniul de distilare insuficient de distanţat de celelalte componente care-l însoţesc.

Acetatul de vinil se transformă în acetaldehidă, sub influenţa căldurii şi în prezenţa urmelor de apă, şi are o tendinţă accentuată de polimerizare. De aceea, este necesară adăugarea de inhibitori în coloanele de rectificare.

Îndepărtarea avansată a produşilor carbonilici, ca de exemplu acetona, propionaldehida şi acroleina se poate realiza prin adăugarea în acetatul de vinil brut a unui compus (ciclohexan, heptan) nemiscibil cu apa, care formează cu produşii menţionaţi azeotropi cu punct minim de fierbere [17].

Întregul sistem de distilare este confecţionat din oţel inoxidabil înalt aliat (tip V4A) sau din aluminiu.

Randamentul în acetat de vinil este de 93–99% faţă de acidul acetic şi 90–98% faţă de acetilenă, deşeurile de fabricaţie atingând 2% faţă de acetatul de vinil şi conţin diacetat de etiliden, acetaldehidă, răşini. Consumul de catalizator este de 0,5–0,7 kg/100 kg acetat de vinil rectificat [17].

În figura 4.5.2 este reprezentată schema tehnologică a unei instalaţii de obţinere a acetatului de vinil.

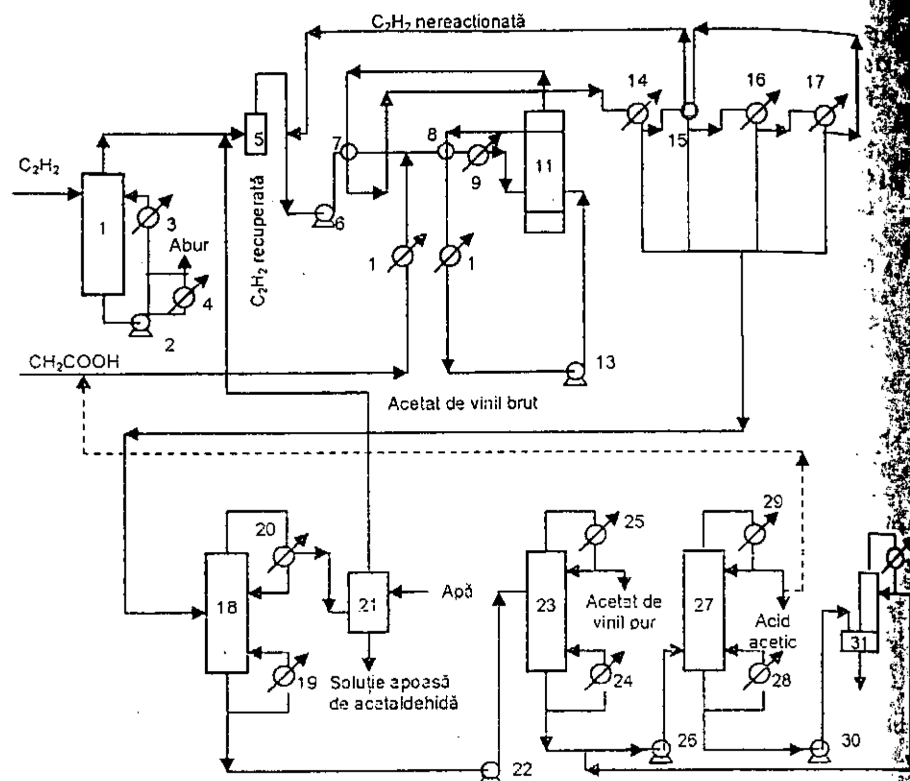


Fig. 4.5.2. Schema tehnologică a unei instalații pentru obținerea acetatului de vinil: 1 – coloană cu umplutură pentru uscarea acetilenei; 2 – pompă pentru solă; 3 – răcitor cu solă; 4 – evaporator; 5 – coloană pentru sinteza Reppe; 6 – suflantă; 7, 8, 9, 10, 12, 15 – schimbătoare de căldură; 11 – reactor; 13 – pompă pentru recircularea uleiului; 14 – condensator cu apă; 16, 17 – condensator cu solă de –13° și respectiv –27°C; 18 – coloană de degazare; 19, 24, 28 – fierbătoare; 20, 25, 29, 32 – condensatoare; 21 – coloană de spălare cu apă pentru reținerea acetaldehidei; 22, 26, 30 – pompe; 23 – coloană pentru rectificarea acetatului de vinil pur; 27 – coloană pentru separarea acidului acetic; 31 – coloană de distilare discontinuă pentru recuperarea acetatului de vinil.

Reactoarele folosite pentru sinteza acetatului de vinil sunt de două tipuri: *tubulare și cu plăci plane*.

Reactoarele multitubulare sunt formate dintr-un fascicul de țevi cu diametrul de 50 mm și lungimea de 3–4 m, mediul de răcire circulând în afara țevilor. Îndepărtarea căldurii de reacție este eficace; diferența de temperatură a mediului de răcire între intrare și ieșire trebuie să fie de circa 4 °C. Reactoarele se construiesc din oțel inoxidabil.

Pentru a asigura o viață cât mai lungă a catalizatorului sunt necesare, pe lângă puritatea materiilor prime, îndepărtarea pe cât se poate izotermă a căldurii de reacție și evitarea supraîncălzirilor.

Pentru catalizatorul concentrat, 50% acetat de zinc pe cărbune activ, condițiile optime sunt următoarele: temperatura 190 °C, debitul de alimentare cu acetilenă 120–200 l/l catalizator h, raportul molar acetilenă: acid acetic 6:1. În aceste condiții, conversia este de 50%, iar productivitatea 47–50 g. acetat de vinil/l catalizator, h.

Pe catalizatorul de concentrație mică, 18% acetat de zinc pe cărbune activ, se lucrează de obicei cu exces mare de acetilenă. Condițiile optime de lucru sunt: temperatura 190 °C, viteza de volum 200 h^{-1}, raportul molar acetilenă:acid acetic 10:1. Regimul termic se reglează astfel încât conversia la o trecere să fie de 80–83%. Cantitatea de produse secundare formate este mai mică decât în cazul catalizatorului concentrat, însă viața catalizatorului este mai scurtă și consumul de materii prime ceva mai mare [16; 17].

Dificultatea de a realiza un transfer termic lateral eficace în reactorul cu strat fix de catalizator a determinat studierea reacției și în strat fluidizat. Viteza gazelor, calculată pe baza debitului de gaze la 25 °C, raportat la secțiunea totală a reactorului a fost de 4 m/s. S-a folosit un catalizator de cărbune activ, cu o granulație de 100–200 μ impregnat cu 33% gr. acetat de zinc.

Timpul optim de contact este de 27,6 s, la o înălțime a stratului expandat de 0,90 m. Conversia crește cu temperatura, având un maxim de 203 °C. Variația conversiei cu raportul molar acetilenă: acid acetic arată aceeași dependență ca și în cazul stratului fix. Prin uniformizarea temperaturilor se pare că sublimarea acetatului de zinc este diminuată. Cărbunele utilizat pentru catalizator trebuie să prezinte proprietăți bune mecanice, pentru a nu-și modifica granulometria prin eroziune.

Procedeul bazat pe reacția anhidridei acetice cu acetaldehidă

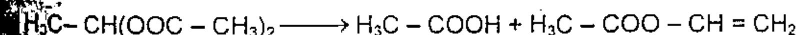
Reacția este catalizată de acizi anorganici tari (sulfuric, fosforic) și acid p-toluensulfonic, la 60–80 °C. Rezultatele cele mai bune se obțin cu acid sulfuric 0,4% gr. față de reactanți [18].

Reacția în faza lichidă dintre acetaldehidă și anhidrida acetică are loc la temperatură înaltă, în prezența unui catalizator. Intermediar se formează diacetatul de etiliden:



$$H_3C-CHO + CH_3-CO-O-CO-CH_3 \longrightarrow H_3C-CH(COOH-CH_3)_2$$

Acetaldehidă — Anhidridă acetică — Diacetatul de etiliden



$$H_3C-CH(OOC-CH_3)_2 \longrightarrow H_3C-COOH + H_3C-COO-CH=CH_2$$

Diacetatul de etiliden — Acid acetic — Acetat de vinil

Acetaldehida și anhidrida acetică se introduc continuu în reactorul de sinteză a diacetatului de etiliden (fig. 4.5.3). Produsele de reacție se îndepărtează rapid pe la partea superioară a reactorului și intră în coloana

de reacţie pentru scindarea diacetatului de etiliden; lichidul rămas în reactor este evacuat pe la partea inferioară şi trece într-un evaporator care funcţionează la presiune joasă; se recuperează acetaldehidă care se recirculă la reactor şi se evacuează produsele solide (catalizatorii).

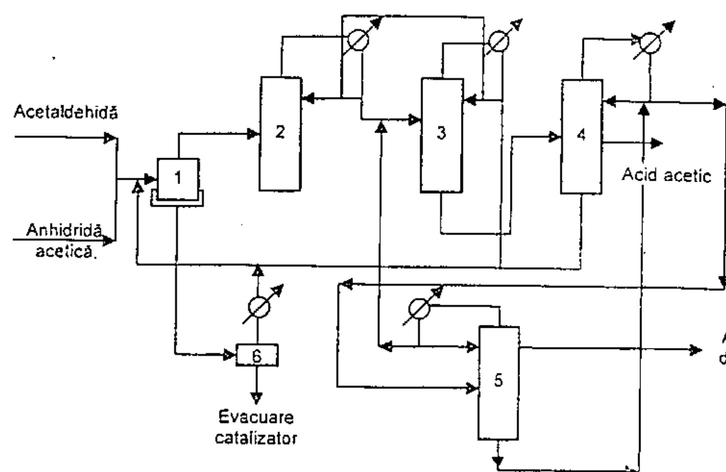


Fig. 4.5.3. Schema instalaţiei de obţinere a acetatului de vinil din anhidridă acetică: 1 – reactor pentru sinteza diacetatului de etenă; 2 – coloană de reacţie pentru scindarea diacetatului de etenă; 3 – coloană pentru separarea fracţiunilor uşoare; 4 – coloană pentru separarea acidului acetic; 5 – coloană pentru rectificarea acetatului de vinil; 6 – evaporator pentru evacuarea suspensiei de catalizator.

În coloana de reacţie are loc scindarea în fază gazoasă, pe catalizator solid, a diacetatului de etiliden. În coloană se introduce un amestec de diacetat de etiliden:anhidridă acetică 5:1. Catalizatorul este format din acid benzensulfonic sau toluensulfonic depus pe silice sau pe cărbune activ. Temperatura de scindare este de 136 °C. Compoziţia amestecului dc reacţie este de 40% acetat de vinil, 28% acid acetic, 20% anhidridă acetică, 4% diacetat de etiliden, 8% acetaldehidă. În aceste condiţii se obţine o conversie de 50%.

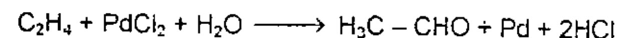
Acetatul de vinil şi produsele care îl însoţesc părăsesc coloana de reacţie pe la partea superioară şi trec la sistemul de separare; reziduul se recirculă la reactor. În coloană se separă produsele uşor volatile, cuprinzând şi acetaldehidă, care se recirculă tot la reactor. Reziduul intră în a doua coloană, în care se separă la bază produsele mai greu volatile care se recirculă la reactor; lateral se separă acidul acetic, iar la vârf acetatul de vinil care se purifică final într-o ultimă coloană. Din această ultimă coloană se colectează lateral acetatul de vinil cu o puritate de 99,9%, la vârf un produs impurificat cu produse uşoare, care se recirculă la prima coloană, iar reziduul se trimite la cea de-a doua coloană.

Procedeul bazat pe etenă

Obţinerea acetatului de vinil folosind ca materie primă etenă a luat o dezvoltare importantă în ultima perioadă.

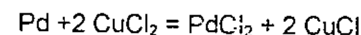
În principiu, procedeul este analog obţinerii acetaldehidei din etenă în prezenţa sărurilor de paladiu, care decurge astfel:

- reacţia carbonil

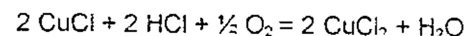


$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow H_3C - CHO + Pd + 2HCl$$

- reacţia de oxidare metalică;

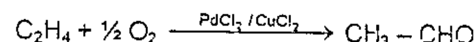


$$Pd + 2\,CuCl_2 = PdCl_2 + 2\,CuCl$$

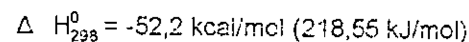


$$2\,CuCl + 2\,HCl + \frac{1}{2}\,O_2 = 2\,CuCl_2 + H_2O$$

- reacţia globală este următoarea:



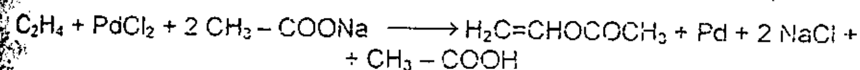
$$C_2H_4 + \frac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow{PdCl_2\,/\,CuCl_2} CH_3 - CHO$$



$$\Delta\ H^0_{298} = -52{,}2\ \text{kcal/mol}\ (218{,}55\ \text{kJ/mol})$$

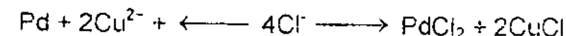
În virtutea acestor considerente s-a încercat reacţia dintre etenă şi o soluţie de $PdCl_2$ în acid acetic, pentru a se obţine acetat de vinil, dar nu s-a obţinut decât un complex de etenă - clorură de paladiu. Dacă însă, în soluţia de acid acetic a sării de paladiu se dizolvă un acetat, etena reacţionează obţinându-se acetat de vinil cu randamente care pot atinge 97% din etenă [1].

Complexul format între etenă şi clorura de paladiu este atacat de ionul acetat, formând acetat de vinil şi paladiu metalic conform reacţiei:



$$C_2H_4 + PdCl_2 + 2\,CH_3 - COONa \longrightarrow H_2C{=}CHOCOCH_3 + Pd + 2\,NaCl + CH_3 - COOH$$

Pentru ca procesul să se poată desfăşura continuu, este necesară prezenţa unui sistem redox care să oxideze paladiul metalic înapoi la clorura de paladiu, sistemul redox folosit fiind cupiul clorură cuprică – clorură cuproasă.



$$Pd + 2Cu^{2-} + \longleftarrow 4Cl^- \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

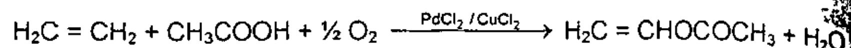


$$2CuCl + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

În felul acesta se realizează regenerarea catalizatorului.

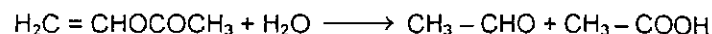
Într-o altă interpretare a mecanismului reacţiei se presupune formarea acetaldehidei ca intermediar principal, care formează cu acidul acetic, sub influenţa unor acizi tari, diacetatul de etiliden care se scindează la rândul său în acetat de vinil şi regenerează acidul acetic.

În prezența sistemului catalitic discutat, în acid acetic, reacția globală este următoarea:



$$H_2C = CH_2 + CH_3COOH + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{PdCl_2/CuCl_2} H_2C = CHOCOCH_3 + H_2O$$

Odată cu acetatul de vinil se formează și două produse secundare în proporții variabile și anume: etilidendiacetatul și acetaldehida. Etilidendiacetatul rezultă din reacția dintre acetatul de vinil și acidul acetic. Acetaldehida rezultă și din alte diverse reacții paralele, ca de exemplu:



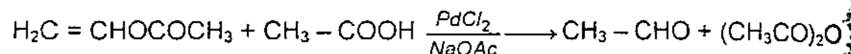
$$H_2C = CHOCOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3 - CHO + CH_3 - COOH$$

Raportul dintre acetatul de vinil și acetaldehidă este controlat de concentrația apei din soluția catalitică, prezența acesteia neputând fi evitată, ca urmare a oxidării clorurii cuproase în mediu acid.



$$2\,CuCl + \frac{1}{2} O_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O$$

Acetaldehidă se mai poate forma, de asemenea, și în condiții anhidre, prin reacția dintre acetatul de vinil și acidul acetic, în prezența clorurii de paladiu și a acetatului de sodiu, potrivit reacției:



$$H_2C = CHOCOCH_3 + CH_3 - COOH \xrightarrow[NaOAc]{PdCl_2} CH_3 - CHO + (CH_3CO)_2O$$

În mediu de acid acetic, creșterea concentrației ionilor de Pd^{2+}, de exemplu la 300 mg Pd^{2+}/l, determină dimerizarea etenei, reacție inhibată de apă.

Obținerea acetatului de vinil prin esterificarea oxidativă a etenei cu acid acetic poate avea loc atât în fază lichidă cât și în fază gazoasă.

Mecanismul reacției în fază lichidă este asemănător aceluia întâlnit la oxidarea etenei, rolul ionilor de hidroxil revenind, de această dată, anionilor acetat.

În fază lichidă apar impedimente deosebite, din cauza acțiunii puternic corosive a acidului acetic.

Mecanismul reacției în fază gazoasă, pare să fie complet diferit. Activarea etenei are loc prin extracția unui atom de hidrogen de către paladiu, urmată de adsorbția radicalului vinil, etapă observată chiar și în absența oxigenului. Însă numai în prezența oxigenului adsorbit pe catalizator, paladiul poate extrage, din acidul acetic, adsorbit fizic, un atom de hidrogen de la funcția carboxil.

Acetatul de vinil se formează în reacția dintre radicalul vinil și radicalul acetat, la suprafața catalizatorului, aceasta fiind etapa determinată de viteză. Apa rezultă din combinarea atomilor de hidrogen extrași și oxigenul adsorbit pe catalizator.

Cantități mici de etenă și acid acetic sunt oxidate total prin intermediul speciilor chemosorbite.

...s. Metalele alcaline au un efect deosebit de favorabil asupra vitezei de formare a acetatului de vinil, așa cum se poate vedea acțiunea cantitativă în cazul potasiului (fig. 4.5.4).

... Efecte asemănătoare produc și alți compuși ai potasiului, propionat, oxalat, hidroxid, carbonat.

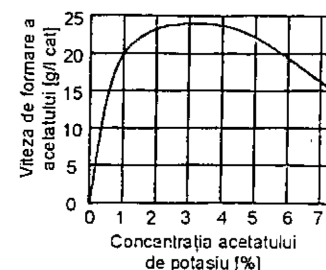


Fig. 4.5.4. Influența concentrației acetatului de potasiu asupra activității catalitice (catalizator 1% gr. Pd Al_2O_3); condiții de reacție: viteza de volum 800 h^{-1}; temperatura 120 °C.

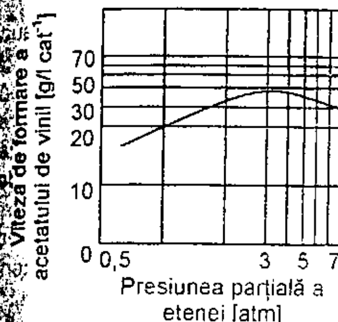


Fig. 4.5.5. Dependența vitezei de reacție la presiunea parțială a etenei (catalizator 1% gr Pd + 3% gr. $CH_3COOK - Al_2O_3$; condiții de reacție: viteza de volum 1 000 h^{-1}.

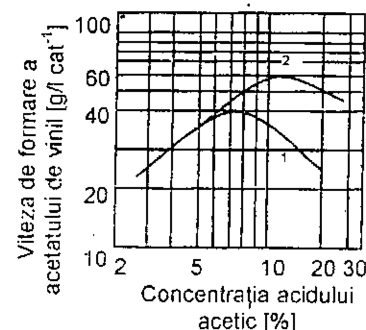


Fig. 4.5.6. Dependența vitezei de reacție de concentrația acidului acetic (catalizator 1°0 gr. Pd +3% gr. $CH_3COOK - Al_2O_3$; condiții de reacție: viteză de volum 1 000 h^{-1}, presiunea totală 3 atm; $P_{C_2H_4}$ 2,2 atm; diluție cu azot; temperatura 120°C).

De asemenea, viteza de formare a acetatului de vinil crește cu mărirea presiunii parțiale a etenei (fig. 4.5.5), iar față de concentrația acidului acetic, arată maxime în funcție de concentrația oxigenului, așa cum se vede în figura 4.5.6.

Procedeul de fabricație a acetatului de vinil în fază lichidă din etenă constă în barbotarea amestecului de etenă și oxigen într-o soluție sau o

suspensie de clorură de paladiu, un acetat şi un sistem redox, în acid acetic. Apa formată în proces se elimină continuu, pentru a reduce la minimum cantitatea de acetaldehidă rezultată, ca produs secundar. Rezultă deci că procedeul în fază lichidă, folosind sistemul catalitic $PdCl_2/CuCl_2$, produce acidul acetic necesar prin oxidarea acetaldehidei formată ca produs secundar, astfel că materiile prime se rezumă la etenă, oxigen şi catalizator.

Procedeul de fabricare a acetatului de vinil, din etenă, acid acetic şi oxigen în fază gazoasă a fost industrializat încă din 1970, în S.U.A. – la Porte Texas, de National Distillers, la o capacitate de 150 000 t/an (Brevet S.U.A. 3.190.912).

În figura 4.5.7 se prezintă schema fluxului tehnologic privind fabricarea acetatului de vinil pornind de la etenă, acid acetic şi oxigen.

În reactorul de tipul cu strat fix de catalizator de platină cu ados de cupru, fier sau cobalt pe suport, se introduce amestecul de etenă saturată cu vapori de acid acetic şi oxigen, la temperaturi cuprinse între 150-300 °C şi cca. 7 atm.

Căldura de reacţie este preluată de apa care circulă prin mantaua reactoarelor. Se obţine un randament de 95% faţă de etenă.

Etena de alimentare se adaugă în gazul de reciclu, după îndepărtarea CO_2 prin spălare cu o soluţie de carbonat de potasiu, care este compatibilă cu sistemul de reacţie pentru acetatul de vinil. La baza coloanei de preparare a amestecului de reacţie se separă, sub formă de purjă, impurităţi cum sunt: diacetaţi, glicolaţi şi polimeri.

Gazele de reacţie care părăsesc reactorul conţin: acetat de vinil, acid acetic şi etenă nereacţionată, dioxid de carbon, oxigen, apă, polimeri, diacetaţi, glicolaţi şi alte substanţe.

În sistemul de recuperare şi purificare a produselor au loc:

- separarea componenţilor necondensabili din amestecul brut: acetat de vinil + acid acetic + apă şi recircularea acestora în sistemul de reacţie;
- separarea acetatului de vinil brut de apă şi acidul acetic care se recirculă la sinteză;
- îndepărtarea apei care ia naştere în proces;
- îndepărtarea impurităţilor uşoare din acetatul de vinil;
- îndepărtarea impurităţilor grele din acetatul de vinil.

Echipamentele destinate separării acetatului de vinil în fază de vapori sunt construite din oţeluri aliate obişnuite, pe când coloanele în care acidul acetic se află la punct de fierbere trebuie confecţionate din oţeluri puternic aliate, rezistente la acţiune corosivă acidă organică.

Etena consumată în proces se regăseşte distribuită în produsele de reacţie astfel: 51% mol în acetat de vinil, 8% mol în dioxidul de carbon şi 1% mol in diverse alte impurităţi.

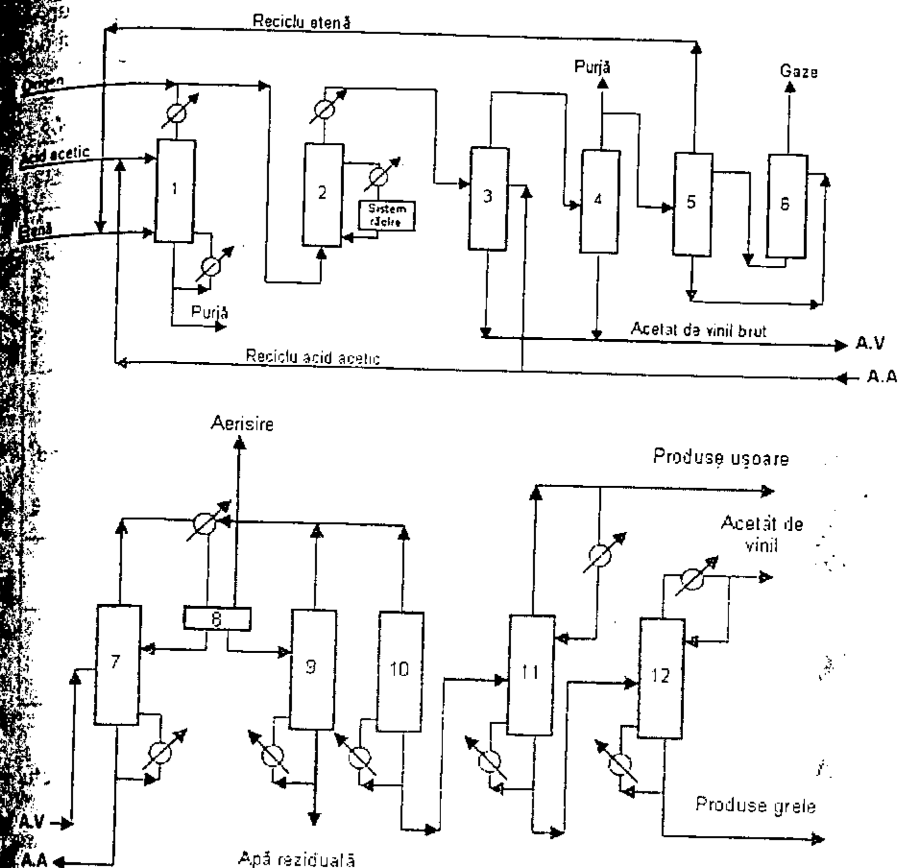


Fig. 4.5.7. Schema de flux pentru fabricarea acetatului de vinil din etenă.

Analiza tipică a acetatului de vinil obţinut prin procedeul de sinteză din etenă, acid acetic şi oxigen, este următoarea:

– acetat de vinil	min. 99,9 % gr.
– apă	50–300 ppm
– nevolatile	8–10 ppm
– acetaldehidă	23–75 ppm
– acetat de metil	10 ppm
– acetat de etil	25 ppm
– fier	0,1 ppm

Limitele de distilare ale produsului sunt 72,4–72,8 °C, iar greutatea specifică este 0,9338 la 20 °C.

Pentru a putea aprecia economicitatea procedeelor bazate pe etenă redăm în tabelul 4.5.3 şi parametrii tehnologici de fabricare a acetatului de vinil prin esterificarea oxidativă a etenei.

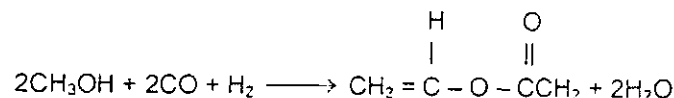
Tabelul 4.5.3

Procedee de fabricare a acetatului de vinil din etenă

Parametrii	Procedeul	
	În fază lichidă	**În fază gazoasă**
Materii prime	Oxigen, etenă	Etenă, oxigen, acid acetic
Catalizatori	3–50 mg $PdCl_2$/l 3–g Cu_2^+/l Cl^-, CH_3COONa pentru tamponare	Pd pe suport conc. 0,1–2%, CH_3-COOK
Condiţii de reacţie: – temp., °C – pres., atm. – alimentare, % mol – viteza de volum	 100–130 °C 30 atm. – –	 160 (175–200 °C) 5–10 atm. etenă 62%; O_2>7% şi acid acetic 31% 1 000 vol./vol. • h
Tipul reactorului	Coloană de barbotare	Reactor multitubular
Randamentul faţă de: etenă, % acid acetic, %	 90 95	 91–94 –
Produse secundare	– acetaldehidă în raport molar de 1,14/l faţă de acetatul de vinil, CO_2, C_4H_3, acid oxalic	– CO_2 şi apă cca. 10% din etena reacţionată

Procedeul bazat pe carbonilarea metanolului

Reacţia globală de obţinere a acetatului de vinil potrivit acestui procedeu se prezintă astfel:



$$2CH_3OH + 2CO + H_2 \longrightarrow CH_2 = \overset{H}{\underset{|}{C}} - O - \overset{O}{\underset{||}{C}}CH_2 + 2H_2O$$

Procedeul a fost pus la punct de Halcon S. D. în 1983, pornind de la procedeul de sinteză a anhidridei acetice din metanol şi gaz de sinteză.

Procedeul prezintă avantajul unei mari flexibilităţi de operare, putându-se obţine după cerinţă numai acetat de vinil sau acetat de vinil şi subproduse, cum sunt acidul acetic sau anhidrida acetică.

Schema de operaţii principale a procedeului de obţinere a acetatului de vinil şi a metanolului din rezidii lichide de petrol se prezintă în figura 4.5.8.

Pentru fabricarea a 250 000 t/an acetat de vinil sunt necesare 535 000 Nm^3/zi de CO şi 270 000 Nm^3/zi de H_2 alături de 220 000 t/an de metanol. Includerea unei producţii de metanol în complex face să nu existe excedent de hidrogen, fiind necesară schimbarea raportului de conversie.

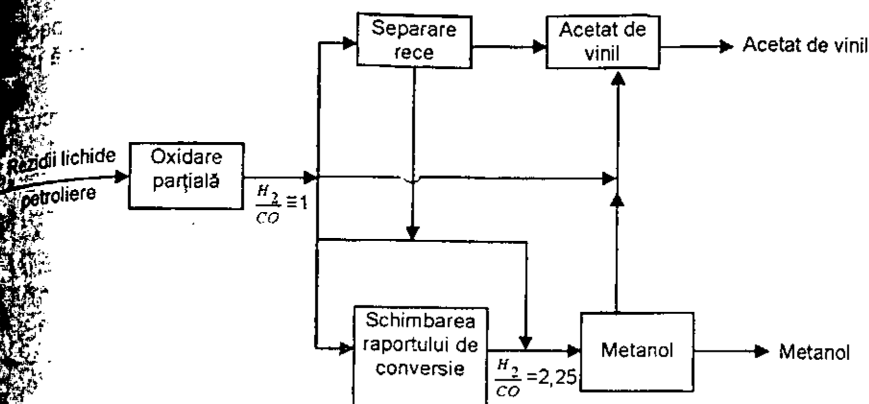


Fig. 4.5.8. Schema de flux a unui complex de acetat de vinil şi metanol.

Procedeul de fabricare a acetatului de vinil din metanol şi gaz de sinteză prezintă următoarele avantaje principale:

- nu necesită o sursă de etenă;
- nu necesită o instalaţie specială pentru fabricarea acidului acetic;
- gazul de sinteză poate fi obţinut prin căile cunoscute din rezidii petroliere, din cărbuni, din gazeificarea masei lemnoase etc;
- acetatul de metil poate fi utilizat ca alternativă de materie primi, cu randamente bune;
- procedeul este foarte flexibil, putând conduce la obţinerea simultană a acetatului de vinil, a acidului acetic, a acetaldehidei, a anhidridei acetice şi a metanolului.

Specificaţii de calitate, stabilizare, depozitare

Acetatul de vinil pentru polimerizare trebuie să corespundă condiţiilor din tabelul 4.5.4.

Tabelul 4.5.4

Condiţii de calitate pentru acetatul de vinil

Condiţia	Valoarea
Densitatea d_{20}^{20}, g/cm³	0,9335–0,9345
Intervalul de distilare la 760 mm Hg, °C	71,8–73,0
Aciditatea (ca acid acetic), % gr.	0,007–0,02
Conţinutul în aldehide (ca acetaldehida), % gr.	0,013–0,05
Conţinutul în apă, %gr.	0,04–0,15
Conţinutul în reziduu la evaporare, % gr.	0,01–0,05
Activitatea, min.	110–135
Culoarea APHA, max.	5
Conţinutul în fier, ppm	1,0

Crotonaldehida şi acetaldehida au o acţiune de întârziere, respectiv de inhibare a polimerizării. Aldehidele şi acidul acetic se îndepărtează prin spălare cu apă şi prin rectificare.

Acetatul de vinil se stabilizează cu 0,03% difenilamină sau cu o cantitate foarte mică de hidrochinonă (până la 20 ppm). Difenilamina şi alţi compuşi aminici stabilizează acetatul de vinil nu numai împotriva polimerizării ci şi împotriva hidrolizei; hidrochinonă protejează împotriva acţiunii oxigenului atmosferic.

Dintre stabilizatori menţionăm: sărurile de amoniu ale acizilor organici, tiodifenilamina, sulful, acetatul de cupru şi alţi compuşi ai cuprului. Totuşi, sulful nu se foloseşte din cauza acţiunii corosive, iar sărurile de cupru pot da, cu eventuale urme de acetilenă, acetiluri explozive.

Acetatul de vinil se depozitează în vase de aluminiu sau de oţel inoxidabil izolate termic. Trebuie evitat contactul cu aerul, cu lumina şi cu umiditatea, iar recipientele trebuie să fie perfect curate şi uscate.

Vaporii de acetat de vinil au o acţiune de patru ori mai toxică decât a acidului acetic. Concentraţia maximă admisibilă în aer este de 0,2 mg/l. Deoarece acetatul de vinil formează cu aerul amestecuri explozive, este obligatorie spălarea cu azot a instalaţiilor inainte de pornirea şi după oprirea lor.

4.5.3. INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Consumurile specifice de materiale şi de utilităţi pentru obţinerea acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic în fază gazoasă sunt date in tabelul 4.5.5.

Tabelul 4.5.5

Consumuri specifice la obţinerea acetalului de vinil din acetilenă în fază gazoasă

Materia primă utilizată	Consumul specific
C_2H_2 (99,6%), t/t	0,306–0,328
CH_3COOH (99.5%), t/t	0,720–0,735
Catalizator, t/t	0,016–0,018
Hidrochinonă, t/t	0,0001–0,002
Apă de răcire, m³/t	142
Abur, t/t	5,0–6,0
Energie electrică, kWh/t	155
Frigori, milioane cal/t	0,140–0,200
Azot, Nm³/t	0,016–0,030

Procedeul bazat pe etenă, în special aplicând reacţia în fază gazoasă, rezultă ca mai avantajos, aşa cum se deduce din comparaţia prezentată în tabelul 4.5.6 şi din alte date publicate.

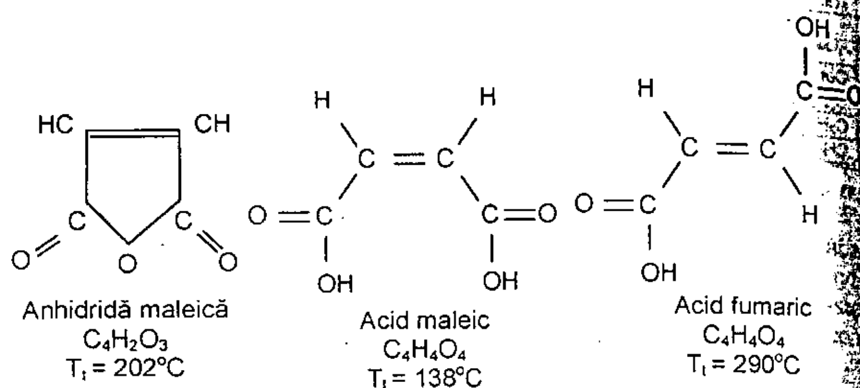
Tabelul 4.5.6

Date comparative între procedeele de fabricare a acetatului de vinil bazate pe acetilenă şi etenă

Caracteristicile	Procedeul	
	din acetilenă	din etenă
Conversia, %	50–83	–
Randamentul, %	95	95–97
– faţă de hidrocarbură	99	–
– faţă de acid	0,306	–
Consumul specific:		
C_2H_2, t/t	0,306	–
C_2H_4, t/t	–	0,345
CH_3COOH, t/t	0,720	0,720

4.6. ANHIDRIDA MALEICĂ

Anhidrida maleică, acidul maleic şi acidul fumaric sunt substanțe chimice intermediare multifuncționale care îşi găsesc aplicații în aproape toate domeniile industriei chimice, dat fiind faptul că fiecare moleculă conține două grupe acid carbonic şi o dublă legătură în poziția α şi β.



Anhidridă maleică $C_4H_2O_3$ $T_t = 202°C$ — Acid maleic $C_4H_4O_4$ $T_t = 138°C$ — Acid fumaric $C_4H_4O_4$ $T_t = 290°C$

Anhidrida maleică a fost produsă la scară industrială pentru prima dată în 1930 prin oxidarea benzenului în fază de vapori. Utilizarea benzenului ca materie primă pentru fabricarea anhidridei maleice a fost dominantă până în 1980, prin intermediul câtorva procedee, dintre care procedeul Scientific Design a fost cel mai des utilizat.

Creşterea prețului benzenului şi clasificarea acestuia ca substanță periculoasă pentru sănătatea oamenilor a condus la dezvoltarea de către Monsanto a unei noi tehnologii bazate pe butan, procedeu care a fost industrializat în 1974 la J.F. Queeny.

În anii 1980, în SUA, majoritatea instalațiilor de fabricare a anhidridei maleice din benzen au fost convertite pentru folosirea butanului ca materie primă, utilizând catalizatorul pus la punct de Monsanto, Denka şi Halcon. Prima instalație convertită de la benzen la butan a fost făcută de Monsanto în 1983, cu o capacitate de 59.000 t/an care apoi a fost dezvoltată până la 105.000 t/an anhidridă maleică, în 1999 datorită perfecționării sistemului catalitic. Până în 1985 aproape toate instalațiile de anhidridă maleică din SUA utilizau ca materie primă butanul.

În Europa, conversia instalațiilor de la benzen la butan a fost făcută de Condea-Huntsman, Pantochim şi Lonza, în anii 1990.

În paralel cu sistemul de reacție în strat fix, firmele Sohio (British Petroleum), Alusuisse şi Mitsubishi Kasei au dezvoltata tehnologia cu reactoare în strat fluidizat.

Evoluția procedeelor de fabricare a anhidridei maleice în funcție de tipul de reactor se prezintă în tabelul 4.6.1 [22].

Tabelul 4.6.1

Capacitatea mondială de producție a anhidridei maleice

Tipul de reactor	1993 mii t/an	%	2000 mii t/an	%
Strat fix (butan)	369	43,0	704	51,8
Strat fix (benzen)	325	37,9	388	28,5
Strat fluid (butan)	127	14,8	217	16,0
Strat fix (coprodus la fabricarea anhidridei ftalice)	37	4,3	50	3,7
Total	858	100	1359	100

Din tabelul 4.6.1 se constată că ambele procedee, cu reactor în strat fix şi în strat fluidizat s-au dezvoltat şi că sistemul în strat fluid nu a reuşit să înlocuiască procedeul în strat fix, aşa cum s-a întâmplat cu trecerea de la benzen la butan.

Capacitatea mondială de producție a anhidridei maleice a crescut în perioada 1992, 2000 şi 2005, potrivit datelor din tabelul 4.6.2 [22; 2].

	1992 mii t/an	2000 mii t/an	2005 mii t/an
America de Nord	235	311	400
America Centrală şi de Sud	44	41	45
Europa de Vest	168	456	600
Europa Centrală şi de Est	64	58	70
Asia	315	483	500
Africa	10	10	20
Total	836	1359	1635

Asia, dar mai cu seamă China, este țara care a înregistrat o creştere importantă a consumului de anhidridă maleică în timp ce America de Nord şi Europa sunt consumatori cu un ritm mai lent de dezvoltare, urmare a faptului că piața produsului a ajuns în perioada de maturitate.

Orientul Mijlociu este deasemeni o piață de consum în creştere, cu precădere Arabia Saudită şi Emiratele Arabe Unite, precum şi Rusia şi Europa de Est.

Principalele domenii de utilizare ale anhidridei maleice sunt: răşini poliesterice nesaturate 63–65%, acid maleic şi fumaric 5–7%, aditivi pentru uleiuri lubrifiante 10–11%, polimeri şi copolimeri maleici 8–10%, substanțe chimice pentru agricultură 2–3%, alte utilizări 10–11%.

Principalii producători de anhidridă maleică se prezintă în tabelul 4.6.3 [23].

Cei mai mari producători de anhidridă maleică sunt: BASF, Huntsman, Lonza şi Condea, în timp ce mici producători din Europa Centrală şi de Est, Polonia, Ungaria şi România au închis instalațiile. România a oprit fabricația

de anhidridă maleică o dată cu privatizarea Petrom de către OMV, deși dispunea atât de procedeul din benzen cât și de procedeul din fracție butan-butene, în complexul petrochimic de la Petrobrazi [4].

Tabelul 4.6.3

Producători de anhidridă maleică

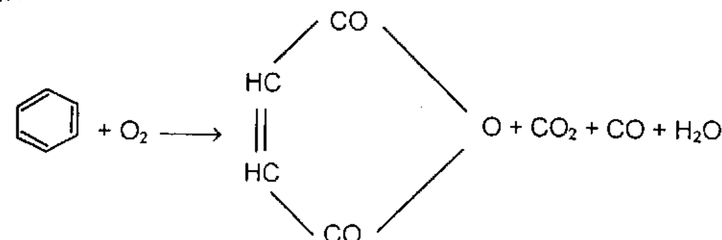
(mii t/an)

Compania	Locația	Capacitate
Ashlad	Neal, West Virginia, US	43
	Neville Island, Pennsylvania, US	20
Bartek Chemical	Stonez Creek Ontario, Canada	27
BASF	Feluz, Belgia	225
Bayer	Baytown, Texas, US	60
BP	Joliet, Illinois, US	45
Condea-Huntsman	Moers, Germania	56
Cary Valley	Drocourt, Franța	15
DSM	Linz, Austria	36
Grand Union	Lin Yuan, Taiwan	25
Huntsman	Pensacola, Florida, US	110
KBK	Lukavac, Bosnia	10
Korea PTB	Ulsan, South Korea	25
Lonza	Ravenna, Italia	50
	Bergamo, Italia	36
Pankang Industrial	Panjin, China	10
Polioli, Italy	Vercelli, Italia	36
PT Justus Sakti Raya	Jakarta, Indonesia	14
Repsol YPF	Ensenada, Argentina	17
Shandong Shehgli Olifield Petrochemical	Dongying, China	15
Tasco Chemical	Lin Yuan, Taiwan	20
TCL Industries Teluk Kalung	Malaysia	35
Zongsan Chemicals	Ulsan, South Korea	40

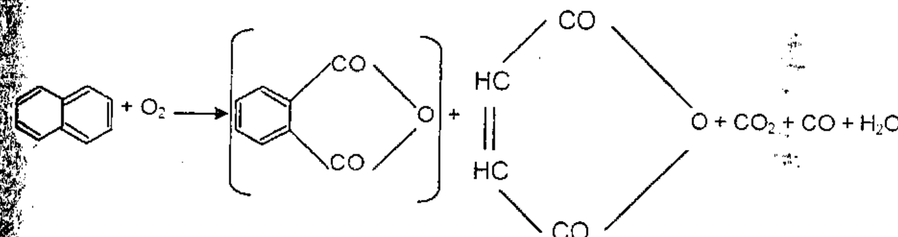
Anhidrida maleică este o substanță chimică foarte reactivă datorită prezenței grupelor carboxilice și etenice, fiind folosită în reacții de: alchilare cu hidrocarburi aromatice, alchilare cu alchene, amidare cu amoniac, amine primare și secundare, descompunere și decarboxilare în condiții anaerobice, adiție electrofilă cu halogeni și apă, esterificare cu alcooli, formare a radicalilor liberi, importanți în reacțiile de polimerizare și în sinteza de monomeri, tip Grignard, halogenare pentru obținerea acizilor dihalosuccinici, hidratare la acid maleic prin hidroliză controlată, adiție nucleofilă, oxidare cu ozon în soluții apoase cu formare de acid oxalic, acid formic și acid glicoxilic, polimerizare și copolimerizare cu stiren, clorură de vinil, esteri vinilici, acrilonitril, acid acrilic, reducere catalitică în sistem eterogen cu obținere de anhidridă succinică, tetrahidrofuran și 1, 4 butandiol și sulfonare cu obținerea anhidridei α sulfomaleice.

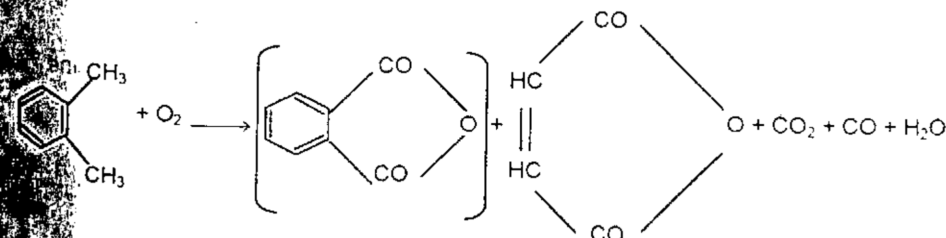
4.6.1. POSIBILITĂȚI DE OBȚINERE

Principala cale – din punct de vedere istoric – și care are și astazi încă un rol important în industrie, o constituie oxidarea catalitică în faza gazoasă a benzenului:

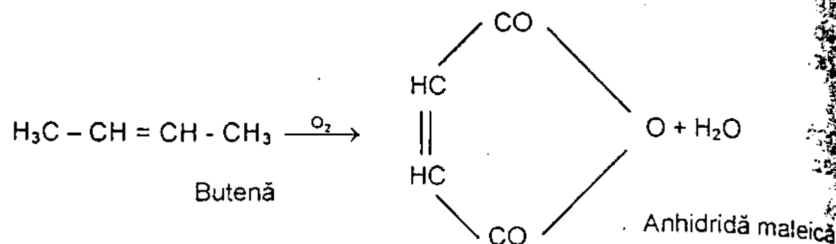


Provenind din degradarea oxidativă avansată a unui nucleu aromatic, anhidrida maleică apare ca produs secundar în cursul proceselor de oxidare a altor hidrocarburi aromatice. La fabricarea anhidridei ftalice, atât din naftalină cât și din o-xilen, se formează până la 10% anhidridă maleică:

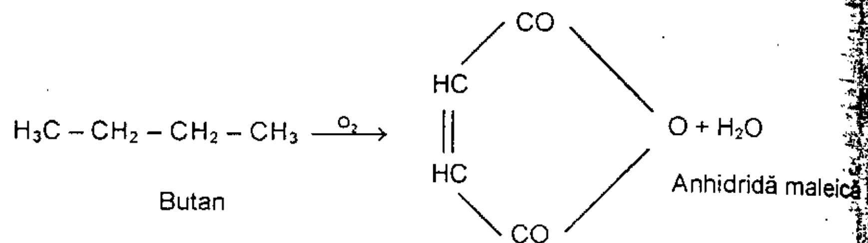


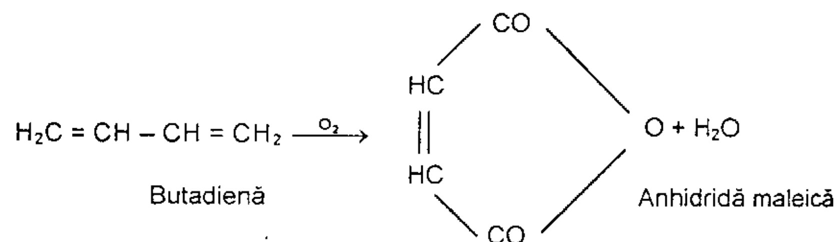


O mare dezvoltare industrială a căpătat în ultima vreme folosirea hidrocarburilor C_4 – în special a butenelor – drept materie primă:



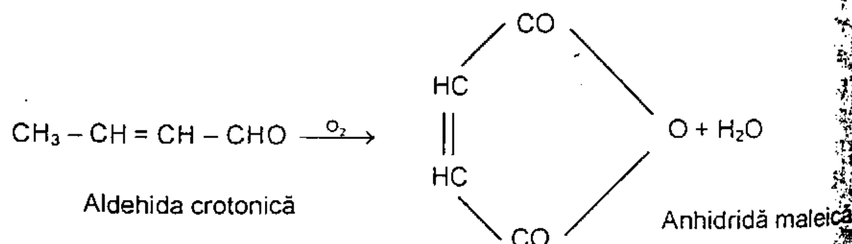
Atât *n*-butanul, cât şi 1, 3 - butadiena pot fi oxidate până la anhidrida maleică:



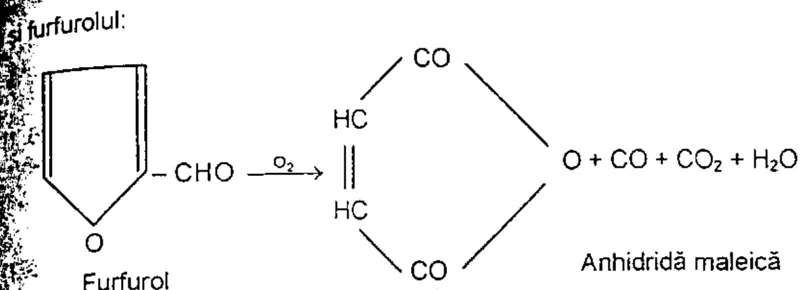


Aceste oxidări, neselective, duc la amestecuri complexe, cu 10–30 % anhidridă maleică.

Dintre alte materii prime, prin a căror oxidare se poate obţine anhidrida maleică se menţionează aldehida crotonică:



şi furfurolul:



La oxidarea a numeroase hidrocarburi alifatice sau aromatice se formează de asemenea, cantităţi mici de anhidridă maleică.

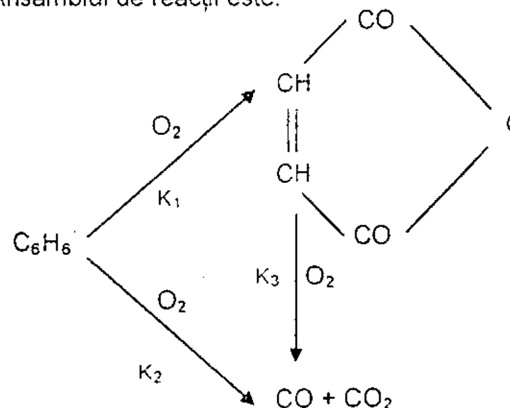
4.6.2. TERMODINAMICA ŞI CINETICA REACŢIILOR DE OBŢINERE A ANHIDRIDEI MALEICE

Oxidarea benzenului. Catalizatorul utilizat în procedeul de conversie a benzenului la anhidridă maleică constă în oxid de vanadiu pe support de Kiselgur, alumină sau silice cu suprafaţă specifică redusă. Tipurile de suport catalitic cu suprafaţă specifică mare au un efect negativ asupra conversiei benzenului în anhidridă maleică. [22]. Reacţia de formare a anhidrei maleice din benzen este mai puţin complexă decât reacţia din fracţia butan – butene, astfel că în primul caz se obţin selectivităţi mai ridicate.

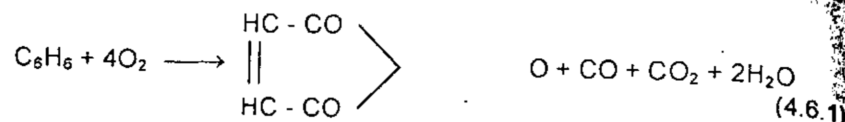
Depunerea oxidului de vanadiu (70%), pe suport este adesea modificată cu oxid de molibden (30%), formându-se fie o soluţie solidă ori compuşi oxidici, conferindu-i acestuia o activitate ridicată.

Reacţia de oxidare a benzenului: $C_6H_6 + 9/2O_2 \longrightarrow C_4H_2O + 2\ CO_2 + 2H_2O$ ΔH= -426 kcal/mol este puternic exotermă. Fiind însoţită de reacţii secundare de combustie la oxid şi dioxid de carbon, efectul termic global real este de 6500–7000 kcal/kg benzen oxidat (27,214 kJ/kg).

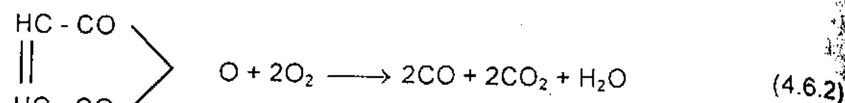
Ansamblul de reacţii este:



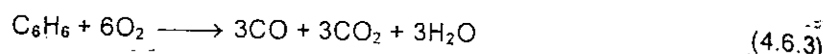
iar ecuațiile complete:



(4.6.1)



(4.6.2)



(4.6.3)

Se sugerează [2] că reacția ar decurge prin intermediari: fenol, hidrochinonă, chinonă, deoarece în produși apare fenol și difenil. Vitezele reacțiilor (4.6.2) și (4.6.3) sunt de același ordin dar de câteva ori mai mici decât viteza reacției (4.6.1).

Din studii cinetice de oxidare a benzenului pe catalizatori de V_2O_5 și MoO_3 pe alumină rezultă că viteza reacțiilor (4.6.1), (4.6.2) și (4.6.3) este de ordinul 1 în raport cu benzenul și este sensibil influențată de intensitatea transferului de masă.

În tabelul 4.6.4 se prezintă dependența constantelor de viteză de reacție în funcție de debitul gravimetric, pentru sistemul reacțiilor (4.6.1) – (4.6.3). Coeficientul de transfer de masă K_G din acest tabel a fost calculat pe baza relației:

$$r = k_G A_v \frac{1}{\rho_c}(P - P_i)$$

în care: r este viteza de transfer de masă, mol/h • g; k_G - coeficientul de transfer de masă, mol/h•at•cm^2; A_v – suprafața specifică a catalizatorului, cm^2/g; ρ_c – densitatea aparentă a catalizatorului, g/cm^3; P – presiunea parțială a reactantului în fază gazoasă, atm P_i – presiunea parțială a reactantului la suprafața catalizatorului, atm.

La rândul său, K_G se exprimă prin relația

$$k_G = \frac{G}{M_m P_{fg}}\left(\frac{\mu}{\rho D_v}\right)^{-2/3} \cdot j_d$$

în care: G – este viteza de masă, g/cm^2 • h; M_m – masa moleculară medie, g; μ – vâscozitatea gazului, g/s • cm; D_v – difuzivitatea, cm^2/s; ρ – densitatea amestecului de reacție, g/cm^3, $J_d = f(R_e)$, iar

$$P_{fg} = \frac{(\pi + \delta_A P_A) - (\pi + \delta_A P_{AC})}{\ln\left(\frac{\pi + \delta_A P_A}{\pi + \delta_A P_C}\right)}$$

unde: π este presiunea totală în sistem, atm; P_A – presiunea parțială a reactantului A în faza gazoasă, atm; P_{Ac} – presiunea parțială a reactantului A la suprafața catalizatorului, atm; δ_A – variația numărului de moli ai reacției.

Tabelul 4.6.4

Datele cinetice la oxidarea benzenului

Catalizatorul	V: Mo:Al = 1,0:0,3:1,0
Temperatura	375
Raportul molar aer: benzen	circa 150
Diametrul particulelor D_p, cm	0,1
A_v, cm^{-1}	30
μ, g/cm•s	0,00031
D_v, cm^3/s	0,256
ρ, g/cm^3	0,544•10^{-3}
ρ_c, g/cm^3	1,09

Debitul de masă [g/cm^2•h]	Pseudoconstante de ordinul 1 [mol• h^{-1}•g cat.$^{-1}$ atm^{-2}]			Coeficientul de transfer de masă, K_G [mol/ h^{-1}•at•cm^2]
	K_1	K_2	K_3	
18,1	0,065	0,025	0,036	0,518
27,6	0,069	0,027	0,038	0,636
36,5	0,088	0,032	0,038	0,729
53,8	0,096	0,035	0,043	0,884

Pentru condițiile din tabelul 4.6.4, $P_A \ll \pi$ iar δ_A este mic, $P_{fg} \approx \pi$ și

$$k_G = \frac{G}{M_m}\left(\frac{M}{\rho D_V}\right)^{-2/3} \cdot j_d$$

unde j_d = 1,82, Re$^{-0,52}$, pentru Re < 350.

Deși energia de activare este aceeași pentru reacțiile (4.6.1) – (4.6.3) și are o valoare mare, de 28 ± 4 kcal/mol, ceea ce pare incompatibil cu ipoteza transferului de masă ca etapă determinantă de viteză, fenomenul se explică prin faptul că la temperatură mai înaltă, catalizatorul se află într-o

stare mai oxidată, deci mai activă, iar valoarea energiei de activare este rezultatul unei modificări a structurii catalizatorului.

O sinteză a principalelor rezultate obţinute în studiul cineticii oxidării benzenului este dată în tabelul 4.6.5.

Tabelul 4.6.5

Cinetica oxidării catalitice a benzenului

Parametrul	V_2O_5 *pe alumină*	Ag_2O, V_2O_5, MoO_3, Al_2O_3 *pe* SiO_2	V_2O_5, K_2SO_4 *pe* SiO_2	V_2O_5 *pe* Al_2O_3
Temperatura, °C	375 – 400	450 – 530	375	325 – 450
Presiune parţială, mm Hg:				
- benzen	2,5 – 5,0	~ 10 ~ 20	< 6 > 6	7 – 14
- oxigen	150	~ 170	< 200 > 300	150
Ordinul de reacţie faţă de:				
- benzen [1]	~ 1	1	1 < 1	~ 1
- benzen [2]	~ 2	1	10	~ 1
- oxygen	-	< 1		–
Energia de activare, kcal/mol	28 ± 4	15		19 – 20
Raportul $K_1/(K_1+K_2)$	0,75 ± 0,3	0,7	–	0,7
Raportul K_3/K_1	0,2 – 0,5	0,1	–	2 – 10

[1] Bazat pe conversia în funcţie de timpul de contact.
[2] Bazat pe viteza iniţială în funcţie de concentraţia iniţială.

În scopul eliminării unor efecte produse de difuziune s-a studiat cinetica oxidării benzenului la anhidridă maleică într-un sistem continuu, cu recircularea produşilor de reacţie. S-a constatat că viteza reacţiei în aceste condiţii este proporţională cu concentraţia benzenului la puterea 0,78, iar la conversii mari viteza este proporţională cu concentraţia benzenului la puterea 0,71. Oxidarea anhidridei maleice se desfăşoară după o cinetică de ordinul 1.

Pentru concentraţii în oxigen de sub $4\cdot10^{-2}$ mol/l, ecuaţiile de viteză sunt:

– reacţia de formare a anhidridei maleice (AM):

$$r_1 = k_1[O_2]^2\frac{[C_6H_6]^{0,78}}{[AM]^{0,74}}$$

– reacţia de oxidare a anhidridei maleice:

$$r_2 = k_2[AM]$$

– reacţia de formare a anhidridei maleice la conversii mari:

$$r_3 = k_3O_2^2\frac{[C_6H_6]^{0,71}}{[AM]^{0,74}}$$

Viteza totală de transformare a benzenului este:

$$r_{tot} = \frac{[O_2]^2}{[AM]^{0,74}}k[C_6H_6]^{0,78} + k_3[C_6H_6]^{0,71}$$

Pentru concentraţii mai mari de $4\cdot10^{-3}$ mol/l, ecuaţiile devin:

$$r_1 = k_1\frac{[C_6H_6]^{0,78}}{[AM]^{0,74}}$$

$$r_2 = k_2[AM]$$

$$r_3 = k_3\frac{[C_6H_6]^{0,71}}{[AM]^{0,74}}$$

$$r_{tot} = \frac{1}{[AM]^{0,74}}k_1[C_6H_6]^{0,78} + k_3[C_6H_6]^{0,71}$$

Pentru explicarea relaţiilor găsite s-a dedus că reacţia are loc după schema următoare:

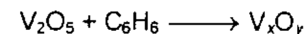
– cea mai mare parte din C_6H_6 se oxidează cu oxigenul adsorbit pe suprafaţa V_2O_5;

– o mică parte din C_6H_6 este oxidată de oxigenul din reţeaua V_2O_5, dar acesta determină în mare măsură oxidarea anhidridei maleice;

– anhidrida maleică este bine absorbită de V_2O_5, coeficientul de adsorbţie pentru anhidridă maleică fiind mult mai mare decât cel al oxigenului şi benzenului;

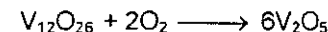
– viteza de oxidare a C_6H_6 de către oxigenul adsorbit este mult mai mare decât viteza lui de oxidare cu oxigenul din V_2O_5.

Pe catalizator au loc reacţii de oxido-reducere;



$$V_2O_5 + C_6H_6 \longrightarrow V_xO_y$$

Din date roentgenografice rezultă că faza V_xO_y corespunde compoziţiei $V_{12}O_{26}$:



$$V_{12}O_{26} + 2O_2 \longrightarrow 6V_2O_5$$

Catalizatorii de oxidare ai benzenului la anhidrida maleică sunt, în special, oxizi de vanadiu modificaţi cu oxid de molibden pe suporturi (aluminiu, alumină etc.) şi se prepară prin pulverizarea soluţiei de vanadat şi molibdat de amoniu pe suport, urmat de tratament termic.

Adăugarea de acid fosforic ameliorează sensibil calităţile catalizatorului. Desfăşurarea procesului depinde, de asemenea, de mărimea particulei de catalizator.